Tome 45 | Nº 7-8 | Juillet-Août 1948

Revue mensuelle

JOURNAL
DE
CHIMIE PHYSIQUE
ET DE
PHYSICO-CHIMIE BIOLOIGQUE

SOMMAIRE

COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LES PHÉNOMÈNES D'ÉCHANGES ISOTOPIQUES ET STRUCTURE MOLÉCULAIRE

Avril 1948 — 1er Fascicule

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Direction, Rédaction et Administration
Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris

Les prochains numéros du Journal contiendront les mémoires suivants :

COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LES PHÉNOMÈNES D'ÉCHANGES ISOTOPIQUES ET STRUCTURE MOLÉCULAIRE : 2e Fascicule

E. Broda. — Détermination des réactions (α, n) à l'aide de l'effet Szilard-Chalmers.
MM. Kamen, Kennedy et Myers. — Études cinétiques sur les réactions d'échanges avec la classification des types de liaison chimique.
F. Paneth. — Mesure des surfaces adsorbantes au moyen des radioéléments.
MM. Haïssinsky, Cottin, Varjarbedjan. — Échange entre métaux et leurs ions en solution.
M. Haïssinsky. — Relations entre les processus d'échange et les phénomènes électrochimiques.
S. Hsü. C. Ingold, etc. — Échange isotopique et mécanisme des substitutions hétérolytiques.
C. Coulson. — L'indice de valence libre dans les molécules organiques.
G. Hevesy. — Conclusions générales.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

PRIX DE L'ABONNEMENT 1948

France .... 600 francs
Étranger .... 800 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

Cotisation et Abonnement .... 500 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 600 pour la France et Frs : 800 pour l'Étranger.

Administration :

M. R. PALLAUD, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e Compte chèques-postaux Paris N° 61-31.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 100 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31.

ÉCHANGES ISOTOPIQUES ET STRUCTURE MOLÉCULAIRE
Colloque international

Un colloque international sur le sujet indiqué s'est tenu à Paris, à l'amphithéâtre de l'Institut du Radium, du 5 au 10 avril 1948. Il a été organisé par le Centre National de la Recherche Scientifique avec le concours matériel de la Fondation Rockfeller. Son organisation a répondu au besoin ressenti par un groupe de chercheurs parisiens travaillant sur les questions des échanges de confronter leurs travaux avec ceux de leurs collègues à l'étranger qui s'occupent des mêmes questions, de mettre le point sur les résultats acquis et de coordonner les recherches futures dans ce domaine. La fécondité de la méthode des échanges, dans ses applications aux questions de la liaison chimique et de la structure des molécules, a rendu souhaitable d'inclure dans le programme des discussions, des exposés théoriques sur ces derniers problèmes. Quelques mémoires présentés au Colloque, ont porté, d'autre part, sur l'effet de SZILARD et CHALMERS, étroitement lié au sujet principal.

Cette nécessité d'échange d'idées a été sans doute partagée par les chercheurs des autres pays, puisque non seulement tous les invités, dont le nombre a été par principe très limité, ont répondu favorablement, mais que plusieurs collègues de pays étrangers sont venus spontanément participer aux discussions.

C'est ainsi qu'on a noté parmi les participants du Colloque MM. COULSON, GLUECKAUF, INGOLD, MACCOLLE, MADDOCK, PANETH (Angleterre) ; M. BRODA, Mlle CREMER (Autriche) ; M. GOVAERTS (Belgique) ; MM. CORYELL, PAULING, SCHOMAKER, (États-Unis) ; MM. HEVESY, MELANDER (Suède) ; M. HAENNY (Suisse) ; M. YOVANOVITCH (Yougoslavie).

La chimie et la physique françaises ont été représentées par :

Mme JOLIOT-CURIE, Président du Colloque : MM. AUDUBERT, BAUER, Mme et M. DAUDEL, MM. GUÉRON, HAÏSSINSKY, JOLIOT, MAGAT, PRETTRE, Mme et M. PULLMAN, Mlle QUINTIN, MM. ROSENBLUM, RUMPF, SÜE, etc.

De nombreux auditeurs ont constamment suivi les conférences et les discussions.

On a regretté l'absence de 3 invités étrangers, MM. les P^{rs} SUGDEN (Angleterre), PIONTELLI (Italie) et KAMEN (E. U.) les 2 premiers ayant été empêchés par suite de leur état de santé. MM. KAMEN et SUGDEN ont cependant tenu à envoyer leurs mémoires qui ont été lus et discutés au Colloque.

Tous les exposés, l'essentiel des discussions qui les ont suivis et les conclusions générales qui en ont été tirées par M. le Pr HEVESY, sont reproduits dans les pages qui suivent, d'après l'ordre de leur présentation au Colloque.

En dehors des discussions publiques, de nombreux contacts personnels et des discussions privées ont eu lieu dans une atmosphère très amicale entre les représentants des divers pays, et c'est peut être cet aspect du Colloque qui a assuré le plus son succès.

LA STRUCTURE DES COMPLEXES ET L'INFLUENCE DE CETTE STRUCTURE SUR LES RÉACTIONS D'ÉCHANGE

par Linus Pauling (*)

Parmi les réactions d'échange qui ont été étudiées jusqu'ici, on en rencontre un grand nombre qui font intervenir un ion complexe dans lequel deux ou plusieurs atomes ou groupement d'atomes sont situés autour d'un atome central. Depuis plusieurs années je m'intéresse à la structure électronique des ions complexes et à la nature des liaisons dans les agrégats d'atomes. Aujourd'hui j'aimerai parler sur ce sujet, et sur les relations qui existent entre la facilité de production des réactions d'échange faisant intervenir de tels complexes et la structure électronique de ceux-ci.

Permettez-moi de résumer brièvement l'état actuel de nos connaissances sur la structure électronique et la configuration des complexes minéraux. Werner supposa l'existence des complexes octaédriques, tétraédriques et carrés. Plus tard les études à l'aide des R. X. vinrent confirmer ces configurations et conduisirent à la détermination de la nature de configuration atomique correspondant aux nombres de coordination 5-7-8. Il y a quelques années, j'ai discuté le problème de l'hybridation des états *spd* en vue de la formation de liaisons comme par exemple le groupe d^2sp^3 correspondant à 6 liaisons dirigées vers les sommets d'un octaèdre et le groupe dsp^2 correspondant à 4 liaisons dirigées vers les sommets d'un carré. J'ai étudié aussi la relation entre la nature des liaisons et les propriétés magnétiques des complexes (1).

La plupart des complexes octaédriques par exemple peuvent être classés en deux groupes : ceux contenant des liaisons essentiellement covalentes, avec six cases utilisées pour les liaisons et ceux contenant des liaisons moins fortement covalentes « essentiellement ioniques », dans lesquels quatre cases seulement sont intéressées à la formation des liaisons.

En 1932, C. H. Johnson (2) supposait que les liaisons de l'ion chromi oxalique $Cr(C^2O^3)^{3---}$ étaient essentiellement covalentes. Il s'appuyait sur les arguments suivants : l'ion chromioxalique ainsi que l'ion cobalti oxalique peuvent être dédoublés en isomères optiques tandis que le même dédoublement n'a pas pu être effectué dans le cas des ions trioxaliques renfermant Mn^{+++}, Fe^{+++}, Al^{+++}. Les propriétés magnétiques des complexes oxaliques du manganèse et du fer montrent que dans ces substances les liaisons sont fortement ioniques et font seulement appel à quatre des neuf cases correspondant aux niveaux les plus stables tandis que dans le cas du complexe cobalti oxalique qui est diamagnétique les liaisons sont essentiellement covalentes et utilisent six des cases les plus stables en obligeant les autres électrons du cobalt à se grouper dans les trois cases restantes.

Je vais faire reposer la discussion suivante sur plusieurs postulats.

1° A l'exception de l'hydrogène et des atomes les plus électropositifs et électronégatifs, chaque atome d'une molécule, d'un cristal ou d'un ion tend à former des liaisons en tel nombre et avec un tel pourcentage ionique que la charge résiduelle de cet atome soit voisine de zéro. De plus, la distribution des charges électriques dans un agrégat tend à être telle qu'elle corresponde à une stabilité électrostatique ; en particulier, dans un anion ou un cation complexe la charge résiduelle négative ou positive tend à se répartir sur la surface extérieure de l'ion.

2° Un électron non utilisé à une liaison occupant une certaine case peut être rejeté dans une case correspondant à un niveau moins stable, sans qu'il en résulte une perte d'énergie pour le système dans le cas où ce transfert est réalisé pour rendre disponible une case utile à la formation d'une forte liaison de covalence (l'énergie d'interaction avec l'atome central est la même pour un électron de liaison que pour un autre électron) ; tandis qu'une paire électronique ne peut aisément être placée dans une case moins stable.

3° Pour un complexe dans lequel un atome central

(*) Contribution from the Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California Institute of Technology, *Pasadena*, n° 1182.

est lié à des atomes périphériques le maximum de stabilité est obtenu quand l'atome central possède une case utilisable par chacun des atomes périphériques. Cependant quand le nombre des cases utilisables est inférieur au nombre des atomes périphériques des structures un peu moins stables peuvent résulter de la résonance qui prendra naissance entre les différentes structures que l'on peut écrire en variant les positions des liaisons.

Considérons d'abord, par exemple, l'ion cobaltihexammine $Co(NH^3)^{6+++}$. La différence d'électronégativité entre le cobalt ($x = 1{,}8$) et l'azote ($x = 3$) correspond à des liaisons ayant un caractère de covalence d'environ 50 %.

Si nous adoptons cette valeur les six liaisons considérées chacune comme dues à une paire électronique des atomes d'azote, apportent au total trois électrons au cobalt et neutralisent exactement la charge de l'ion Co^{+++}.

La différence d'électronégativité entre l'azote et l'hydrogène correspond à un caractère ionique de 18 % soit environ 1/6. Ainsi chaque atome d'hydrogène possède une charge positive de l'ordre de + 1/6. En conséquence chaque atome d'azote reçoit des trois atomes d'hydrogène une charge d'environ 1/2 électron qu'il communique au cobalt.

En conclusion chaque atome intérieur au complexe (le cobalt et les atomes d'azote) a une charge nulle, et la charge positive + 3 de l'ion est distribuée entre les 18 atomes d'hydrogène de la périphérie de l'ion, chaque atome d'hydrogène ayant une charge d'environ + 1/6.

L'ion cobaltitrioxalique peut être décrit de la même façon. Le pourcent ionique de la liaison cobalt-oxygène est 50 %, de sorte que chacun des six atomes d'oxygène entourant l'ion cobalt lui donne un demi-électron et neutralise ainsi sa charge.

Chaque atome d'oxygène prendrait ainsi une charge positive s'il n'y avait pas, la résonance des doubles liaisons entre les deux atomes d'oxygène de chaque groupe carboxyle qui apporte ainsi à chaque oxygène la charge — 1/2. Cet effet neutralise donc juste la charge de chaque atome d'oxygène lié au cobalt. D'un autre côté les six autres atomes d'oxygène prennent la charge — 1/2 et ainsi la charge totale négative de l'anion se trouve répartie à la surface de celui-ci, les atomes intérieurs de l'ion restant neutres.

La structure des ions mangani et ferri oxalique est à peu près la même. Cependant cinq cases sont occupées par des électrons non utilisés dans des liaisons et par conséquent quatre cases seulement restent disponibles pour la formation de covalence entre l'atome central et les 6 atomes d'oxygène environnant.

Il est encore possible pour l'atome central de neutraliser sa charge en formant quatre liaisons possédant un pourcentage de covalence égale à trois quarts et résonnant entre les six atomes d'oxygène. Dans le cas présent, trois cases seulement semblent nécessaires pour former six liaisons ayant un caractère ionique de 50 %.

Cependant, si seulement trois cases étaient disponibles il y aurait complète corrélation entre l'aspect ionique et covalent des différentes liaisons alors que dans le cas où six cases sont disponibles la résonance entre covalence et électrovalence peut avoir lieu indépendamment pour chaque liaison (exception faite de l'interaction électrostatique).

Nous voyons alors que le choix entre la situation « essentiellement covalente » et la situation « essentiellement électrovalente » correspondant à l'emploi respectif de six et de quatre cases pour les liaisons issues de l'atome central dépend de l'influence stabilisatrice de la multiplicité maxima des électrons atomiques de l'atome central qui peut être obtenue par l'emploi du plus grand nombre de cases, et de l'énergie de résonance de l'emploi d'une case pour chaque position de liaison.

Dans tous ces complexes, les six liaisons formées par un atome central ont le même pourcentage de covalence (environ 50 %) à cause de notre nouveau postulat concernant la neutralité des atomes intérieurs de l'ion complexe.

Il apparaît maintenant que le chromi oxalate doit avoir des propriétés similaires à celles du complexe cobaltique tandis que le complexe aluminotrioxalique ressemblera aux complexes ferriques et manganiques ; dans le complexe chromique le chrome a seulement trois électrons non utilisés dans les liaisons qui peuvent remplir au plus trois cases et laissent six cases disponibles pour les liaisons comme dans le cas du cobalt, tandis que l'aluminium possède seulement quatre telles cases (une case $3s$ et trois cases $3p$) ce qui laisse supposer une analogie avec le cas du manganèse et celui du fer, à part la différence de nature existant entre les cases de l'aluminium et celles des éléments de transition.

Un phénomène distinct apparaît dans les cyanures complexes. Dans l'ion ferrocyanure $Fe(CN)^{6---}$, les liaisons fer-carbone ont un caractère de covalence de 5/6, à cause de la faible différence d'électronégativité entre fer et carbone. Ces liaisons donnent cinq électrons au fer soit trois de plus que la quantité nécessaire à la neutralisation de sa charge initiale.

Le principe de neutralité est cependant encore satisfait, à cause de la formations de trois doubles liaisons utilisant les trois paires d'électrons du fer. Ce processus distribue la charge négative résiduelle du complexe sur les atomes périphériques d'azote.

Jusqu'à présent nous n'avons pas résolu la question de différence de facilité d'isomérisation entre les complexes des deux catégories. La distance de l'atome central aux atomes d'oxygène environnant doit être sensiblement la même dans les deux types de complexes et les forces répulsives entre les atomes d'oxygène devraient être voisines ; en conséquence il pourrait y avoir une petite différence dans la facilité de racémisation par un changement dans l'orientation des groupes oxaliques qui pourraient permettre à un groupe un réarrangement sans allongement des liaisons de l'atome central. Nous concluons que le mécanisme de la racémisation exige la rupture d'une liaison métal-oxygène permettant à un groupe oxalique de pointer une extrémité dans l'espace extérieure et de revenir ensuite en position normale après que les autres groupes oxaliques aient changé leur orientation.

Afin d'expliquer la différence dans la facilité de rupture des deux types de complexes on peut donner, peut-être, l'argument suivant : dans un complexe de la première catégorie, chacune des six liaisons a un caractère ionique de 50 % et la cassure d'une des liaisons demanderait une augmentation de caractère de covalence des autres, ce qui conduirait à *une cause d'instabilité*.

Le mouvement d'un atome d'oxygène d'un complexe de la seconde catégorie n'exigerait pas une modification dans le caractère de covalence correspondant aux quatre cases, mais seulement que la résonance se fasse entre cinq positions au lieu de six.

De plus, un argument général peut être donné en observant que la force des liaisons est en moyenne plus grande dans les complexes de la première catégorie que dans ceux de la seconde.

Le passage des complexes dans lesquels quatre cases seulement sont employées pour la formation des liaisons à ceux dans lesquels six cases sont utilisées dans le même but, fait apparaître une énergie de stabilisation. L'énergie atomique est la plus grande lorsque les électrons possèdent la multiplicité maxima ce qui exige l'intervention du plus grand nombre possible de cases.

Afin de regrouper ces électrons atomiques dans le plus petit nombre possible de cases, l'énergie des liaisons doit croître de la quantité correspondante, soit environ 25 à 50 kilo calories par molécule.

En conséquence, dans la région de transition entre une des catégories et l'autre les liaisons sont plus fortes dans le cas des complexes à liaison « essentiellement covalente » que dans l'autre cas.

Les nombres maxima de coordination 3, 4 et 6 pour des atomes centraux très petits (bore, carbone) un peu plus gros (béryllium, phosphore, silicium) ou encore plus gros (magnésium, aluminium, fer, etc...) sont déterminés par des considérations géométriques (stériques) faisant intervenir la taille des éléments coordonnés.

Il existe cependant, des complexes pour lesquels le nombre de coordination est plus petit que le nombre maxima déterminé par ces considérations stériques, à cause de l'effet de la nature des cases disponibles ou du principe de neutralité des atomes centraux. Les liaisons entre la plupart des métaux et la plupart des atomes qui se lient aux métaux dans les complexes (oxygène, azote, chlore) ont un caractère de covalence d'environ 50 %. Donc, pour neutraliser la charge positive de l'atome central le nombre des liaisons pourrait être égal au double de l'indice d'oxydation de cet atome.

Cette règle conduit souvent à des valeurs pour le nombre de coordination beaucoup plus petites que le maximum autorisé par l'effet stérique comme dans le cas des complexes plans et carrés du nickel, du palladium bivalent, du platine bivalent, de l'or trivalent etc... les complexes tétraédriques du zinc, et les complexes linéaires de cuivre, de l'argent et de l'or monovalents.

Dans le cas de quelques-uns de ces complexes, le plus petit nombre de coordination est aussi déterminé par le nombre des cases disponibles : ainsi l'ion zinc a, en dehors de ses niveaux profonds, dix électrons qui peuvent être groupés dans cinq des neuf cases disponibles, laissant seulement quatre cases pour la formation des liaisons. On pourrait obtenir un nombre de coordination 6 par un processus relativement peu satisfaisant autorisant la résonance, entre diverses positions. Dans les complexes carrés du nickel, palladium et platine qui sont diamagnétiques, il y a cinq cases qui pourraient être utilisées à la formation des liaisons, mais quatre seulement donnent des liaisons fortes et se rencontrent effectivement dans les complexes.

Dans les complexes linéaires, tels que $Ag(NH^3)^{2+}$, il y a quatre cases disponibles, mais le principe de neutralité de l'atome métallique, autorise seulement l'emploi de deux d'entre elles.

Dans les complexes dans lesquels le nombre de coordination maximum autorisé par les dimensions

des groupements et leurs distances à l'ion central est obtenu, le seul mécanisme d'échange d'un groupe par un autre est la dissociation préliminaire ou simultanée à l'addition du groupe « échangeant ». Dans le cas des complexes tétraédriques le processus peut consister en l'approche du groupe échangeant au centre de l'une des faces du tétraèdre et au départ du groupe du sommet opposé ; l'atome central prend alors la coordinance 5 puis le tétraèdre s'inverse, comme il est bien connu dans l'inversion de Walden. Cette apparition de coordinance 5 peut conduire à des fortes répulsions stériques cause d'une énergie d'activation très forte. Un processus analogue peut intervenir dans le cas des complexes octaédriques.

Si, cependant, le nombre de coordination du complexe n'est pas aussi élevé que le maximum permis par les effets stériques, alors le remplacement d'un groupe par un autre peut se faire différemment. Dans un complexe carré, par exemple, le groupe réagissant peut approcher une des deux positions octaédriques non occupées, et quand la liaison est formée, ce groupe peut venir dans le plan du complexe initial repoussant un autre groupe de l'autre côté du plan, lequel groupe sortira finalement du champ de l'atome central. Un processus du même ordre pourrait être attendu de la part des complexes linéaires. Dans ces complexes l'énergie d'activation consisterait en grande partie en l'énergie de déformation d'une liaison sur une position défavorable, diminuée par l'effet de résonance apparaissant dans le complexe intermédiaire.

Nous pouvons donc très bien prévoir qu'un ensemble détaillé d'informations expérimentales sur l'aptitude à l'échange de complexes de différentes structures permettrait de préciser encore la nature des liaisons de ces complexes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) L. Pauling. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1367, 1931.
(2) C. H. Johnson. — *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 845, 1932.

DISCUSSION

M. Daudel. — 1° Dans un récent article, M. Haissinsky et moi-même, admettions que les complexes oxaliques de l'aluminium et du fer donnent plus facilement lieu à des réactions d'échange que ceux du chrome et du cobalt, parce que les premiers contiennent des liaisons plus fortement ioniques que les autres. Il était alors normal d'admettre que l'effet de solvation fût plus intense pour les complexes de Al et Fe que pour ceux de Cr et Co, ce qui expliquait la plus facile dissociation des premiers.

Selon les nouvelles idées du Professeur Pauling, l'interprétation de ces faits serait différente, puisqu'il est admis que le caractère ionique des liaisons est le même dans les deux groupes de complexes.

La plus facile dissociation des complexes de l'aluminium et du fer devrait uniquement être interprétée en tenant compte du fait que l'énergie des liaisons des premiers est plus faible que celle des autres.

2° Un deuxième point qui mérite une remarque est le problème de l'équilibre du système $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$. Pour expliquer le fait signalé par Ruben, Seaborg et Kennedy relatant qu'il n'y a pas d'échange entre ces deux ions en solution, M. Haissinsky et moi-même avons écrit dans le même article que ceci pouvait être dû à ce que les électrons qui créent la différence entre ces deux complexes ont des positions internes et sont masqués par les groupe CN. Autrement, un simple transfert électronique suffirait à provoquer l'échange et on ne comprendrait pas pourquoi ces deux ions n'échangent pas aussi facilement que Tl^{+} et Tl^{+++}. Cependant, nous avions fait des réserves sur cette hypothèse et sur le fait expérimental lui-même.

Le Professeur Pauling admettant un nouveau type de liaison entre le fer et les groupes CN, qui fait intervenir les électrons responsables de la différence entre $Fe(CN)_6^{-3}$ et $Fe(CN)_6^{-4}$ et qui transporte la charge électrique à la périphérie de l'ion, il devient encore plus probable qu'un échange soit possible entre ces deux ions complexes.

Professeur Coryell. — Devant le grand nombre de cas connus d'échange rapide par transfert d'électrons (voir Haissinsky et Daudel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **14**, 552, 9, 1947), l'absence d'échange signalée pour le système ferrocyanure-ferricyanure (S. Ruben, G. T. Seaborg et J. W. Kennedy, *J. Appl. Phys.*, **12**, 308 1941) doit retenir l'attention. M. W. B. Lewis, dans mon laboratoire, a fait l'an dernier une série d'études très soignées. Il a utilisé deux méthodes différentes de séparation des ions ferrocyanure et ferricyanure — précipitation du ferrocyanure de plomb en solution neutre et précipitation du ferrocyanure d'argent en solution ammoniacale. Dans chacune de ces méthodes, il a constaté que l'échange était complet dans un délai aussi court que celui pendant lequel on faisait la séparation — de l'ordre de quelques minutes. Il reste toutefois la possibilité que l'échange se soit produit pendant la séparation, comme résultat de la catalyse hétérogène par le précipité. Avant que ce travail soit terminé, nous avons su que les expériences de Thomson avaient également montré un échange rapide. Le Professeur Seaborg, dans une communication privée, a indiqué qu'il était possible que ses expériences avec Ruben et Kennedy aient été viciées par une contamination de l'entraîneur par le cobalt. (Voir encore la discussion de C. H. Haenny et C. D. Coryell suivant l'exposé de M. Haissinsky.)

La résonance simple liaison/double liaison entre l'atome central et les groupes coordonnés dans les complexes cyanures a été soulignée par le Professeur Pauling comme un important facteur de structure. Ce facteur peut aussi fournir un mécanisme approprié pour le transfert d'électrons entre l'atome de fer de l'ion ferricyanure et l'atome central, donnant ainsi une base intramoléculaire pour l'échange et pour l'oxydo-réduction réversible à une électrode.

Nous avons été interessé également par l'étude des possibilités d'échange pour des complexes qui ne présentent pas de trajets de résonance pour le transfert d'électrons du centre à la surface. On peut penser que les complexes de cobalt (II) et (III) triéthylènediamine représentent des agrégats moléculaires comportant une ceinture isolante externe de trois groupes éthylènes qui recouvre complètement la surface. M. Lewis a fait une série d'expériences d'échange sur ce système en solution aqueuse, utilisant une méthode de séparation qui ne produit pas d'échange : extraction du complexe cobalteux avec le thiocyanate en solution acide par l'alcool amylique. L'échange dans ce système est lent, il de-

mande des périodes de l'ordre de 1 jour pour 50 %. On a constaté aussi que la réaction est très sensible à la catalyse hétérogène par le verre et d'autres substances. L'échange entre les états de valence des autres complexes du cobalt est également en cours d'étude.

M. Haissinsky. — Au sujet du couple $Fe(CN)_6^{----}/Fe(CN)_6^{---}$, on peut faire remarquer que l'échange pourrait se produire par un mécanisme associatif en faisant intervenir les cations, comme nous l'avions suggéré avec R. DAUDEL, pour interpréter le mécanisme général des échanges par transfert électronique en solution. Il ne semble donc pas nécessaire d'invoquer ici une rupture de liaison.

Toutefois l'état actuel de la théorie ne permet pas d'interpréter quantitavement les différences de comportement de divers complexes du point de vue des échanges. Les nouvelles conceptions du Professeur PAULING permettront, peut-être, d'avancer dans cette voie. Il serait, par exemple, désirable de pouvoir expliquer les faits suivants :

1° L'ion IO_4^- échange avec une faible vitesse son iode avec I_2. MnO_4^- n'échange pas avec Mn^{++}, la vitesse d'échange de CrO_4^{--}/Cr^{+++} est extrêmement faible en solution acide (8,6 % après 285 h. à pH 1,5), résultat non publié de BURGUS communiqué par M. CORYELL. La différence des électronégativités I-O, Mn^{VII}-O, Cr^{VI}-O est à peu près la même dans les trois cas.

2° Mlle SCOFFIER a étudié, dans mon laboratoire, les échanges $Bi(S_2O_3)_3^{---}/Bi^{+++}$, $Sb(S_2O_3)_3^{---}/Sb^{+++}$, $As(S_2O_3)_3^{---}/As^{+++}$ et elle a constaté que le pourcentage de l'échange pendant les opérations de séparation complexe/sel, étaient respectivement : 100, 85, 50.

La théorie des échanges des complexes peut-elle interprêter ces différences cinétiques ?

M. P. Sue. — Ayant observé avec G. KAYAS qu'il n'y avait pas d'échange de cobalt dans les complexes cobaltiques et, d'autre part, que les réactions de Szillard-Chalmers étaient très importantes, nous voudrions savoir s'il est possible, d'après les considérations théoriques du Professeur PAULING, de prévoir le comportement de complexes du même type ayant un atome central différent, par ex. : Ni, Cr, Pt...

Est-il possible, par ailleurs, d'expliquer la grande mobilité de l'atome de brome coordiné que nous avons mise en évidence par l'échange ?

Professeur Coryell. — La première hypothèse du Professeur PAULING, à savoir que l'intérieur d'un ion complexe a la tendance à être neutre, suggère que dans une série de complexes d'un métal donné et de structure comparable, il y aura une stabilité maximum de la liaison pour une électronégativité correspondant au transfert des charges propres par résonance ions-covalence. Il serait intéressant de voir s'il existe une telle stabilité maximum pour quelques valeurs intermédiaires des électronégativités.

Il y a apparemment une difficulté dans l'un des exemples donnés. Si nous prenons pour l'électronégativité du cobalt[11] la valeur 1,8 et pour celle de l'azote 3,0, on trouve, d'après la courbe de Pauling, que la liaison est 30 % ionique, c'est-à-dire moins que la valeur 50 % nécessaire à l'électroneutralité de l'ion cobalt. D'autre part, l'électronégativité de l'oxygène 3,5 est voisine de celle qui donne 50 % de transfert de charge. Et, cependant, le complexe ammoniaqueux $Co(NH_3)_6^{+++}$ est plus stable que le complexe aqueux $Co(OH_2)_6^{+++}$.

Professeur Ingold. — Professor PAULING's idea that most of the charge in a complex ion is carried by the exterior atoms may help us to understand why cobalt and other transition metals do not form with aliphatic tertiary amines coordination complexes of stability comparable to that of the complexes this form with ammonia ; and why such metals do not give complexes with ethers, similar in stability to the complexes in wihch water molecules participate. An usual representation of the structure of complex ions containing co-ordinated ammonia and water utilises only the basic character of the ammonia and water molecules, and basic properties of trialkylamines and dialkyl-ethers are, respectively, quite similar. This suggests that some other principle is at work, preventing the formation of stable complexes with the alkylated molecules. It can plausibly be supposed that the greater reductance of alkyl groups, than of the hydrogen atoms of ammonia or water, to support a positive charge is responsible for the smaller tendency of the alkylated molecules to coordinate with the metal ion.

EXCHANGE REACTIONS AND ELECTROLYTIC DISSOCIATION

by C. C. EVANS and S. SUGDEN

For some years exchange reactions of the type



$$RBr + Br^{*\prime} \rightleftarrows RBr^{*} + Br^{\prime}$$

(where Br* indicates a radioactive bromine atom) have been investigated in this laboratory. In general they show close agreement with the formula for second order reactions. It has recently been found however that when lithium bromide dissolved in anhydrous acetone is the source of bromine ions the second order velocity coefficient varies slowly with the concentration of bromide. By using intensely radioactive bromine from the pile at Harwell it was possible to make measurements down to 10^{-4}N and a variation of several fold in the velocity coefficient was observed.

The conductivity data of Dippy (*J. C. S.*, 1939, 1368) showed that at 25°C and in acetone lithium bromide is a weak salt with a dissociation constant of approximately 5×10^{-4}. These conductivity data together with a few observations by Blokker (*Rec. Trav. Chim.*, 1935, **54**, 975) were used to obtain the degree of dissociation at a range of concentration in the following manner. Taking Λ_0 as 160 the degree of dissociation was calculated by the following equations

(1) $$\alpha = \Lambda/\Lambda_0$$

(2) $$\Lambda = 160{\cdot}0 - 596{\cdot}5\sqrt{\alpha c}$$

employing the usual method of successive approximations. The numerical coefficient 596.5 in equation (2) was calculated using the dielectric constant $D_{25} = 20.98$ (Graffunder, *Ann. der Physik*, 1923, **70**, 225) and the viscosity $\eta_{25} = .00307$ poise (Thorpe and Rodger, *Phil. Trans.*, A, 1895, **185**, 397). The thermodynamic dissociation constant was then calculated by the relations

(3) $$K_{Th} = \frac{\alpha^2 c}{l - \alpha} f^2$$

(4) $$f^2 = \frac{7{\cdot}464\sqrt{\alpha c}}{1 + 1{\cdot}92\sqrt{\alpha c}}$$

The numerical coefficients in the Debye-Hückel approximation for the activity coefficient (4) were calculated using the dielectric constant quoted above and a distance of closest approach of the ions of 3.0×10^{-8} cm. (The sum of the crystal radii is 2.97×10^{-8} cm.).

The results of these calculations are shown in Table I. The two observations marked * are due to Blokker (*Loc. cit.*) the remainder to Dippy (*Loc. cit.*).

TABLE I. — *Conductivity and Degree of Dissociation of Lithium Bromide in Acetone*

10^4C	Λ	$\alpha_{cond.}$	10^4K_{Th}	$\alpha_{calc.}$
.7663	138.0	.890	(4.80)	.897
1.148	132.7	.861	5.18	.860
1.525	128.0	.835	5.33	.832
2.057	121.2	.796	5.13	.797
5.096	100.0	.671	5.36	.674
7.561	91.52	.622	5.42	.616
8.025	88.70	.604	5.14	.607
20.07	70.4*	.499	(5.97)	.475
24.11	62.39	.444	5.04	.449
33.23	55.51	.402	4.99	.409
171.7	30.7*	.254	5.41	.250
Mean (excluding bracketted values)			5.22	

The last column contains values of calculated using $K_{Th} = 5.22 \times 10^{-4}$ and the expression for f^2 in equation (4). It will be seen that this adequately describes the variation of degree of dissociation with concentration.

A series of rate measurements using *n*-butyl bromide with lithium bromide in anhydrous acetone at 26° was then made. A series of small ampoules with known concentration of reactants was introduced into the thermostat and was removed for analysis after a time sufficient for it to have attained the desired temperature. Other ampoules were removed at suitable time intervals and all were treated in the following manner. The contents of the ampoule, after cooling in solid CO_2 and alcohol were rinsed into a flask, cooled in ice water, and acetone and the alkyl bromide removed under vacuum. (This required about 20 Mins. and the temperature fell to —20°C so that any reaction during this operation was negligible.) The residual lithium bromide was dissolved in a known volume of water and the radio-

activity determined with the solution as an annulus around a thin walled Geiger-Muller counter connected to a scaling circuit.

Let $a = [nC_4H_9Br]$, $b = [LiBr]$,

$x = [nC_4H_9\overset{*}{Br}]$, $c\ [\overset{*}{Br}]$

initially, then the ratio x/c can be obtained from the counts and

$$k_2 = \frac{1}{(t_2 - t_1)(a + b)} \log_e \frac{1 + x_1/c(1 + b/a)}{1 + x_2/c(1 + b/a)}$$

TABLE II. — *Exchange reaction of n-Butyl Bromide with Lithium Bromide in Acetone at* 26.2° C
$[C_4H_9Br]$ =.0434N *for all solutions*

10^4b	10^3k	α	$10^3k/\alpha$
.504	3.93	.925	4.3
.595	3.69	.916	4.0
1.28	3.99	.848	4.7
1.53	4.13	.831	5.0
2.49	3.13	.774	4.0
3.10	3.57	.741	4.8
4.38	3.48	.696	5.0
17.1	2.56	.497	5.2
22.7	2.22	.457	4.9
43.4	1.84	.378	4.9
79.4	1.44	.314	4.6
153.4	1.08	.257	4.2
191.0	1.07	.241	4.4
		Mean	4.6 ± 0.3

The velocity coefficients obtained over a range of values of b of nearly 200 fold are collected in Table II. The third column of this table gives the value of α calculated for $K_{T}\eta = 5.22 \times 10^{-4}$ and f^2 obtained by equation (4). The last column gives the ratio of $10^3\ k$ to α and will be seen to be nearly constant.

In the reactions studied by Acree and his collaborators (vide Robertson and Acree, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 902) both ion and undissociated molecule are regarded as reacting at different rates, and

$$k = k_{mol} + \alpha(k_{ion} - k_{mol})$$

The application of the method of least squares to the data in table II gives

$$10^3k = 0{\cdot}12 \pm {\cdot}05 + (4{\cdot}41 \pm {\cdot}17)\alpha$$

The constant term in this equation is very small and not much larger than the probable error, hence it may be concluded that the rate of reaction of the lithium bromide is negligibly small.

As a contrast with this system, the system sodium iodide, ethyl iodide, methyl alcohol was investigated. This was made possible by the use of 8-day radio iodine partly from Harwell and partly (through the National Institute for Medical Research) from the Clinton pile. Conductivity Measurements on sodium iodide dissolved in methyl alcohol at 25° have been made by Thomas and Marum (*Z. physikal. Chem.*, 1899, **29**, 242) and as shown in Table III indicate complete dissociation. From the Onsager equation if $\alpha = 1$

$$\Lambda_0 = \frac{\Lambda + b\sqrt{c}}{1 - a\sqrt{c}}$$

The coefficients a and b were computed using $D_{25} = 3.27$ (Abegg and Suty, *Z. physikal. Chem.*, 1899, **29**, 242) and $\eta_{25} = 4.99 \times 10$ (I. C. T.) : those give $a = 0.8469$, $b = 166.2$.

TABLE III. — *Limiting Conductivity of Sodium Iodide in Methyl Alcohol at* 25°C.

10^4C	Λ	$\Lambda_{0calc.}$	10^4C	Λ	$\Lambda_{0calc.}$
.220	108.6	109.8	1.979	105.2	108.8
.396	108.2	109.8	2.699	104.5	108.7
.540	107.9	109.8	3.301	104.0	108.7
1.320	106.2	109.2	8.909	101.3	109.0
1.979	105.3	108.9	10.66	100.9	109.3

The small drift in the values calculated for Λ_0 is possibly due to experimental error ; if it is interpreted as caused by incomplete dissociation

$$K \sim 10^{-1} \text{ and at } c = 10^{-2}\alpha > 0{\cdot}96.$$

Exchange reactions between sodium iodide and ethyl iodide in methyl alcohol were carried out at 25° C in exactly the same manner as already described for the bromides. The results are collected in Table IV.

TABLE IV. — *Sodium Iodide and Ethyl Iodide in Methyl Alcohol at* 25°C
$[C_2H_5I] = {\cdot}044$ for all solutions
$[NaI] = b$

10^4b	10^5k
2.50	8.19
4.60	7.61
4.67	8.35
9.06	8.05
9.10	7.91
17.6	8.09
22.0	8.49
66.5	7.90
232	7.44
	Mean 8.0

It will be seen that there is no marked effect of concentration of sodium iodide on the velocity constant.

The last result is a little low and this may be due to an appreciable « salt effect » at this concentration. From the simple Bronsted theory this reaction, involving a neutral molecule should show no salt effect. This simple conclusion needs modification when charge distribution in the transition state, and orientation of solvent dipoles are considered. It is hoped to get some experimental evidence on this point in the future ; meanwhile from the present data it would seem that « salt effects » are negligibly small up to ionic strengths of 10^{-2}.

DISCUSSION

M. Haïssinsky souligne l'originalité et l'importance de la méthode utilisée par les auteurs pour appliquer les phénomènes d'échange à l'étude des propriétés des électrolytes aux très faibles concentrations.

RÉACTIONS D'ÉCHANGE ISOTOPIQUE ET STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES DÉRIVÉS SUBSTITUÉS DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

par MM. Bernard PULLMAN, Paul RUMPF et Fernand KIEFFER
(Institut du Radium et École Nationale Supérieure de Chimie de Paris)

Les réactions d'échange isotopique peuvent être utilisées, de deux manières différentes, pour l'étude de la structure électronique des dérivés substitués des hydrocarbures.

1° En premier lieu, elles peuvent servir à rechercher, sur l'ensemble de la périphérie moléculaire, les centres activés ou désactivés par la présence du substituant ; autrement dit, elles permettent de se faire une idée des modifications de concentrations électroniques autour des divers atomes constitutifs de la molécule, provoquées par la présence de groupements polaires extracycliques en un point déterminé.

Ce type d'échanges comprend notamment la permutation du deutérium contre les hydrogènes des cycles aromatiques perturbés. Ingold et ses collaborateurs furent les premiers (1) à insister sur la nécessité de faire entrer cette classe de réactions dans le cadre général de la théorie de la substitution. Sur l'exemple particulièrement frappant de l'échange du deutérium contre les hydrogènes du noyau benzénique monosubstitué, ils montrèrent expérimentalement que ces réactions suivent les règles d'affinité électronique et de transmission intermoléculaire des charges, règles dont la théorie du mécanisme de substitution, élaborée par l'école anglaise, fournit l'expression la plus complète. Les échanges de deutérium étudiés par ces auteurs constituent un exemple de *substitution électrophile*, régie essentiellement par la grandeur de l'excès de charge sur un carbone non saturé. Le premier mode d'échanges isotopiques convient particulièrement bien pour l'étude de ce mécanisme réactionnel. D'autres auteurs aussi ont examiné ce problème, mais ils n'ont pas toujours su donner une interprétation théorique correcte de leurs importants résultats expérimentaux : certains cherchent par exemple à trouver en leurs résultats des preuves de la fixation du noyau benzénique dans une formule kekuléenne privilégiée (2).

2° Le deuxième groupe de recherches dans ce domaine a pour objet d'étude, non plus le comportement des diverses parties de la périphérie moléculaire, mais l'échange éventuel du substituant lui-même contre son isotope radioactif, c'est-à-dire en définitive l'influence exercée par l'architecture du squelette moléculaire et par la position du substituant, sur les caractéristiques de leur mode de jonction, sur la nature et la force de la liaison qui les unit.

Alors que le premier type de réactions d'échange permet d'évaluer les perturbations *locales*, produites par le substituant sur les divers carbones d'un système cyclique, le second type doit donner des renseignements précieux sur le *caractère général*, global des interactions électroniques entre le substituant et le reste de la molécule. En effet, la nature de la liaison qui fixe le substituant est la résultante de tous les effets de conjugaison qui s'établissent entre celui-ci et l'ensemble de son support.

On peut, en principe, envisager un nombre assez grand de permutations isotopiques de ce genre. Pour des raisons de commodité expérimentale, leur étude paraît s'être limitée jusqu'ici à celle d'échanges d'halogènes entre halogénures organiques et halogénures minéraux. Dans la grande majorité des cas, l'halogène radioactif prend part à la réaction sous forme d'ion négatif : nous avons donc là un précieux exemple de *substitution nucléophile*. De nombreuses expériences ont précisément été effectuées, en particulier par Ingold, Sugden et autres (3), pour éclaircir, à l'aide des échanges d'halogènes, le mécanisme intime de la réaction de substitution nucléophile.

Toutefois, ces recherches comportaient essentiellement l'examen de la substitution nucléophile sur un *carbone saturé*. Seules, des expériences isolées et ne permettant aucune conclusion, même partielle, ont porté sur des composés éthyléniques ou aromatiques. C'est pourtant dans ce dernier cas surtout qu'il est particulièrement intéressant de demander aux méthodes d'échange isotopique comment varient les modalités de jonction entre le substituant et le reste de la molécule, selon la constitution chimique.

En ces dernières années, grâce à la méthode dite « des diagrammes moléculaires », il a été possible, en effet, de préciser la représentation de la structure électronique des composés contenant des systèmes de doubles liaisons conjuguées : on est parvenu à associer, aux différents atomes qui constituent le squelette de ces molécules, des grandeurs définissant les concentrations locales de valence libre et complétant celles de charge électrique [4]. La même méthode permet aussi d'établir *des règles générales* [5], indiquant la variation du taux de conjugaison des substituants, les modifications de la liaison qui les unit au cycle, en fonction des éléments géométriques qui caractérisent leur position et la configuration du système aromatique. L'image ainsi obtenue résume les données *statiques* du problème, mais il est peu probable que le mécanisme des échanges isotopiques soit explicable, d'une façon satisfaisante, par les seuls éléments de la structure électronique statique des molécules isolées. Toutefois, la méthode peut fournir également les grandeurs relatives des effets *dynamiques* de polarisabilité, effets correspondant aux déformations de la structure électronique primitive des dérivés substitués des hydrocarbures aromatiques, sous l'influence de l'approche de la charge d'un ion extérieur [6]. L'étude du problème se trouve ainsi complétée par une image approchée du mode et de la facilité de formation du *complexe activé*, édifice réactionnel intermédiaire. Et l'on se trouve finalement en présence des principaux facteurs exprimant l'influence de la structure sur les réactions d'échange isotopique.

Nous préciserons donc tout d'abord la position théorique du problème, par l'examen de la structure électronique des dérivés halogénés des molécules aromatiques et par l'énoncé des règles générales qui indiquent les déformations subies par cette structure lors de l'approche d'une particule chargée. Nous donnerons ensuite quelques indications indispensables, d'ordre technique, en nous référant à des publications antérieures pour de plus amples détails. Nous présenterons enfin nos principaux résultats expérimentaux dont la discussion clôturera cet exposé. Il importe de souligner que ces recherches sont encore en plein développement : les constatations actuelles sont certes fragmentaires, mais elles permettent néanmoins de dégager certaines conclusions.

Position du problème

A) Structure électronique des dérivée halogénés des hydrocarbures aromatiques. — Le but du présent travail consiste avant tout à interpréter *les variations* du taux d'échange entre un halogénure minéral et les halogénures aromatiques. Il en résulte que la structure électronique des halogénures organiques envisagés séparément nous intéresse ici beaucoup moins que le *mode d'évolution* de la liaison carbone-halogène dans diverses séries de composés. La nature de cette liaison dépend surtout des effets de conjugaison entre le substituant et le système aromatique, de sorte que notre étude se ramènera finalement à l'établissement de règles définissant les caractères principaux de la conjugaison des substituants dans les molécules polynucléaires.

On constate que ces caractères sont déterminés par deux éléments essentiels :

1° *La structure électronique des molécules organiques non substituées.* — Nous verrons en effet, tout à l'heure, qu'un parallélisme très strict existe entre la répartition de certaines grandeurs caractéristiques de la constitution de ces molécules et la façon dont se traduit, dans les mêmes molécules, la conjugaison des substituants attachés aux divers points de leur périphérie.

2° *Un coefficient numérique propre au substituant.* — Ce coefficient définit la grandeur et le signe des effets auxquels il donne naissance.

Pour étudier le premier point, il convient de rappeler que la méthode des diagrammes moléculaires, développée dans le cadre de la théorie des paires électroniques, associe aux diverses liaisons d'une molécule organique *un indice de liaison* qui est, par définition, la somme des poids de toutes les formules canoniques qu'on peut écrire pour cette molécule et dans lesquelles la liaison considérée est représentée comme une double liaison. Rappelons également que cette méthode associe aux différents *atomes* constitutifs de la molécule *un indice de valence libre*, représentant la somme des poids de toutes les formules canoniques dans lesquelles une liaison lointaine, du type Dewar, aboutit à l'atome en question. Dans le benzène, par exemple (fig. 1), le poids de chaque formule kekuléenne étant d'environ 39 % et celui de chaque formule dewarienne d'environ 7 %, on trouve facilement que l'indice d'une liaison benzénique est uniformément égal à 0,460 et que l'indice de valence libre d'un sommet benzénique est égal à 0,07.

Les molécules polynucléaires ne présentent pas cette symétrie de constitution et l'exemple du naphtalène permet de voir comment la méthode des diagrammes moléculaires rend compte de la non-équivalence des différents sommets. Nous insisterons

surtout sur l'inégalité des concentrations de valence libre, car c'est à la répartition de cette grandeur qu'on peut rattacher formellement l'étude de la conjugaison des substituants.

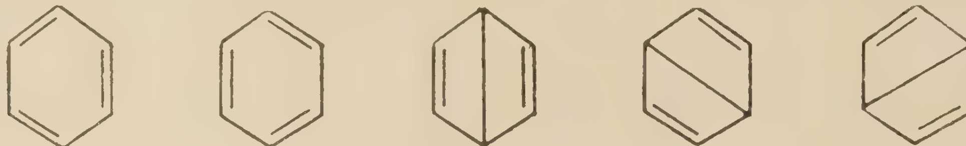


Fig. 1.

Les définitions précédentes impliquent que les différences entre les valeurs des indices de valence libre aux divers sommets du naphtalène résultent du fait qu'un nombre variable de liaisons lointaines aboutit à ces sommets dans les classes de formules excitées contribuant à la structure réelle de la molécule. Ainsi, parmi les formules monoexcitées, on peut en tracer 4 qui possèdent une liaison ineffective aboutissant à un sommet α et seulement 3 pour un sommet β (fig. 2).



Fig. 2.

Dans la classe des formules diexcitées, 8 liaisons lointaines aboutissent à chaque sommet. Dans l'ensemble, un sommet α sera donc caractérisé par une accumulation de valence libre supérieure à celle d'un sommet β. Lorsqu'on tient compte des poids relatifs de ces divers groupes de formules, on trouve que la valence libre d'un carbone α du naphtalène est égale à 0,122, alors que celle d'un sommet β est égale à 0,098.

Pour relier le mode de conjugaison des substituants à la répartition des indices de valence libre dans les molécules non-substituées, il suffit maintenant de remarquer qu'il existe une très stricte analogie entre le nombre, la nature des formules tracées pour traduire l'accumulation de la valence libre sur les différents sommets du naphtalène, et le nombre, la nature de celles qu'on peut écrire pour traduire l'action des substituants sur la répartition électronique autour de la molécule. Considérons en effet un substituant répulsif vis-à-vis des électrons (effet mésomère + M) et négligeons l'intervention d'un effet inductif éventuel dont l'introduction peut toujours se ramener à celle de quelques paramètres correctifs. Si l'on ne tient pas compte des formules perturbant les sommets adjacents à celui qui porte le substituant, on trouve 4 formules kekuléennes ioniques pour le naphtalène substitué en α et 3 pour le dérivé β (fig. 3). Dans tous ces schémas de valence qui correspondent à ceux de la figure 2, des séparations de charges entre le substituant et la périphérie moléculaire remplacent tout simplement les liaisons ineffectives tracées sur la figure 2 entre le carbone qui a été substitué et les mêmes atomes de la périphérie. On voit aisément que des formules monoexcitées ioniques remplaceront de même les formules diexcitées employées pour la construction du diagramme du naphtalène. De plus, dans une molécule substituée donnée, le nombre

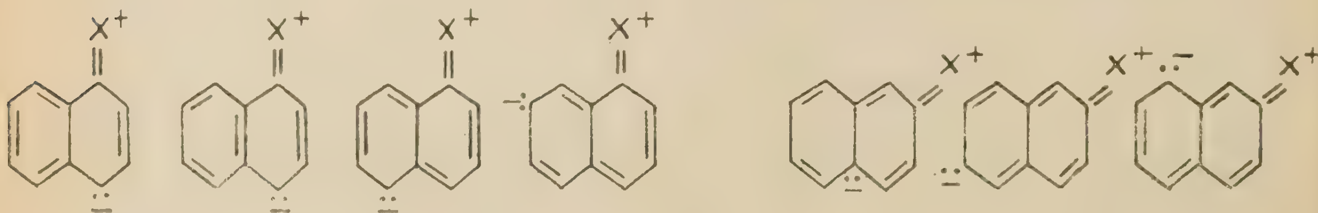


Fig. 3.

des formules du degré d'excitation le plus bas, perturbant les sommets adjacents au substituant, est constant, quel que soit le point d'attache du substituant. Leur nombre est par exemple égal à trois dans le naphtalène, de sorte que leur existence ne saurait

modifier la règle générale suivante, règle fondamentale, définissant les modalités de conjugaison des substituants avec les molécules aromatiques ([5]) : *le taux de conjugaison d'un substituant, avec la molécule sur laquelle il est fixé, est d'autant plus grand que ce substituant se trouve attaché à un carbone possédant un plus haut indice de valence libre dans la molécule non substituée.* De faibles écarts à cette règle peuvent provenir d'une imprécision dans la détermination de l'effet du substituant sur les sommets adjacents.

D'autre part, l'étude des variations dans la répartition de la valence libre des hydrocarbures polynucléaires, en fonction de l'annélation, indique un accroissement constant des concentrations locales de cette grandeur, avec l'augmentation de la taille de la molécule. Voici les résultats pour quelques sommets de molécules aromatiques, choisies parmi les plus simples :

Sommet		Valence libre
Benzène		0,073
Naphtalène	α	0,122
	β	0,098
Anthracène	α	0,194
	β	0,161
	méso	0,250
Styrolène	ω	0,110
α, α, β-triphényléthylène	β	0,140

Appliquée aux carbures polybenzéniques, notre règle permet donc de prévoir un accroissement constant de la conjugaison d'un substituant donné, lorsqu'on le place successivement sur le sommet benzénique, sur le sommet β du naphtalène, le sommet α du naphtalène, le sommet *méso* de l'anthracène, etc... Ces différences doivent alors se traduire directement par deux manifestations immédiates : 1° la conjugaison détermine la grandeur de la charge résiduelle concentrée sur le substituant, de telle sorte qu'un substituant répulsif vis-à-vis des électrons, fixé sur un sommet α du naphtalène par exemple, enverra plus d'électrons au cycle, en conservera donc moins que lorsqu'il se trouve sur un sommet β du même squelette aromatique ; 2° à cette évaluation de la grandeur de la charge perdue ou gagnée par le substituant, se rattache directement la détermination de l'indice de la liaison entre celui-ci et le cycle. Ces deux grandeurs sont évidemment numériquement égales et *le caractère de double liaison de la liaison carbone-substituant est d'autant plus élevé que le substituant se trouve fixé sur un carbone possédant un plus haut indice de valence libre dans le carbure aromatique correspondant.*

Il nous est impossible de présenter ici en détails les nombreuses applications auxquelles se prête notre règle générale. Elles ont été examinées ailleurs ([5]), mais il convient de souligner que cette règle fournit une interprétation homogène et satisfaisante d'un très grand nombre de propriétés chimiques et physicochimiques des molécules aromatiques. Elle intervient dans le domaine de la structure des radicaux libres, dans l'évaluation des énergies de résonance des molécules substituées, dans l'estimation et l'interprétation des moments dipolaires des composés non saturés, dans la détermination de la force des acides et des bases juxta-nucléaires, dans l'étude de la tautomérie céto-énolique, de la mobilité des hydrogènes du groupement méthyle, dans l'interprétation de l'effet bathochrome produit par la substitution, etc...

Signalons que des résultats conformes à cette règle ont été obtenus également par divers auteurs qui ont étudié la structure électronique des dérivés substitués, à l'aide de la méthode des orbites moléculaires. Nous citerons notamment le cas des hétérocycles azotés dont les diagrammes ont été construits par Longuet-Higgins et Coulson ([7]), et celui des dérivés chlorés du naphtalène dont la structure électronique a été évaluée par Ketelaar et Ooesterhout ([8]). Toutefois, ce qui constituait chez ces auteurs des résultats particuliers s'intègre ici dans le cadre d'une relation générale.

Nous voyons ainsi comment doit évoluer, au sein du groupe des molécules aromatiques, la conjugaison d'un halogène placé en divers points de la périphérie. La connaissance de certains paramètres, caractéristiques de l'action du substituant dans le noyau benzénique, permet, en outre, de tracer les diagrammes de répartition des charges, pour les différents dérivés halogénés des carbures aromatiques. Le mode de construction de ces diagrammes a été exposé en détails antérieurement ([5]) ([9]). Nous nous bornerons donc ici à présenter quelques diagrammes approchés de dérivés bromés d'hydrocarbures aromatiques utilisés pour nos réactions d'échange (fig. 4). Les mesures de distances interatomiques ([10]), en accord assez satisfaisant avec les déterminations de moments dipolaires ([11]), indiquent un caractère de double liaison voisin de 6 % pour la liaison C-Br dans le bromobenzène et les diagrammes ont été construits sur la base de cette indication expérimentale (*).

(*) L'étude de la structure électronique des dérivés halogénés du benzène a été effectuée également, au moyen de méthodes semi-empiriques, par Ri et Eyring (*J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 433) et par Kenner (*Proc. Royal Soc.*, A 1946, **185**, 119) ; à l'aide de la méthode des orbites moléculaires, par

Leur aspect précise la règle générale énoncée plus haut.

Le caractère de double liaison de la liaison carbone-halogène est de 6 % dans le bromobenzène, de 6,3 % dans le β-bromonaphtalène, de 6,9 % dans l'α-bromonaphtalène, de 8,9 % dans le β-bromanthracène, de 9,8 % dans l'α-bromanthracène et de 10,8 % dans le bromo-9 anthracène.

pourraient donc nous inciter à conclure que l'échange de l'halogène doit être d'autant plus facile que le substituant se trouve fixé sur un sommet possédant un plus faible indice de valence libre dans le carbure non substitué. C'est effectivement dans ce cas que la liaison halogène-carbone a le plus faible caractère de double liaison, de sorte que sa force est le moins augmentée par les effets de résonance.

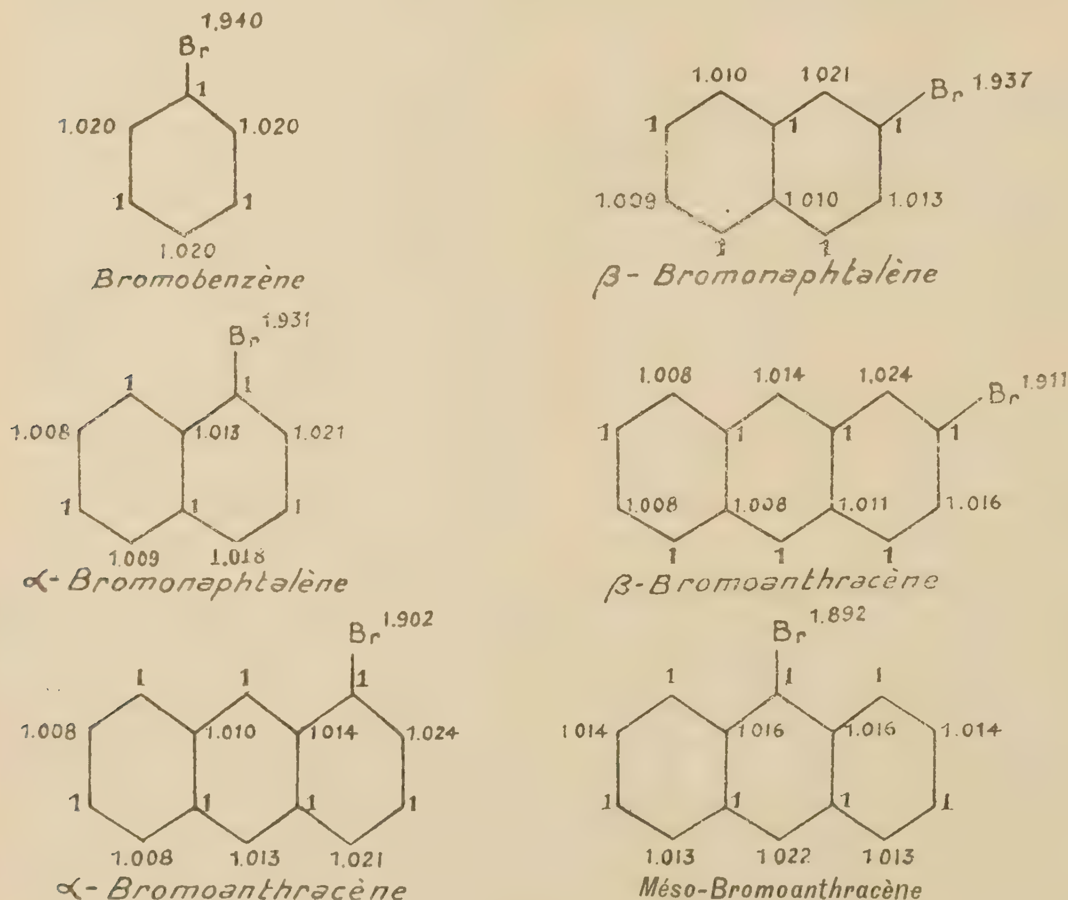


Fig. 4.

B) **Déformation de la structure électronique des dérivés halogénés des hydrocarbures aromatiques, par l'approche d'un ion.** — Des considérations basées exclusivement sur l'examen de la structure statique des molécules isolées d'halogénures aromatiques

WHELAND et PAULING (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2086) et par WHELAND (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 900). Récemment, COULSON et LONGUET-HIGGINS ont donné une démonstration élégante du sens des déplacements électroniques provoqués par la fixation des halogènes sur un noyau aromatique (*Proc. Royal Soc.*, A, 1947, **191**, 39 ; **192**, 16).

Mais il est évident que le mécanisme de l'échange est régi, non seulement par l'état de la molécule isolée, mais aussi par la manière selon laquelle cette structure est modifiée au cours même de la réaction : il est, pour une large part, déterminé par la facilité de formation, la structure et l'évolution ultérieure du complexe activé.

La structure de ce complexe intermédiaire, véritable hybride réactionnel en résonance, dépend elle-même de la polarisabilité de la molécule organique, lors de l'approche d'un ion.

Il convient, en effet, de représenter l'état de transition par l'ensemble de deux sortes de formules mésomères, dites les unes *dissociatives*, les autres *associatives*, et représentables par exemple au moyen des schémas suivants, dans le cas des échanges isotopiques étudiés ici ([12]) (fig. 5).

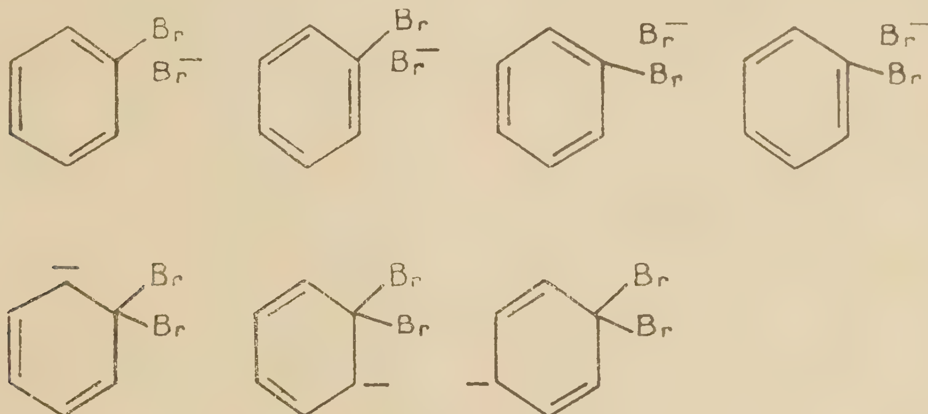


Fig. 5.

L'étude de la facilité de formation du complexe activé comporte essentiellement l'examen du nombre et de la stabilité *des formules associatives* dont l'intervention se montre conditionnée par la probabilité d'apparition d'une lacune électronique sur le carbone, siège de la réaction, ce centre positif étant capable de recevoir un doublet de l'ion Br^- et de former la nouvelle liaison C-Br.

Or il est facile de voir que le nombre et la nature des formules associatives présentent un lien formel avec la répartition de la valence libre sur les différents carbones formant le squelette moléculaire. Remarquons en effet que, dans l'α-bromonaphtalène par exemple, on peut écrire 7 formules (de la classe des plus stables) contribuant à la polarisation du sommet substitué, alors qu'on ne peut en écrire que 6 pour l'isomère β (fig. 6).

On constate, de plus, que dans le cas de l'α-bromonaphtalène, les 4 premières formules dérivent, une à une, des formules employées pour la détermination de la valence libre du sommet α du carbure non substitué : il suffit de remplacer les liaisons ineffectives conduisant à ce sommet par des liaisons polaires, comportant une charge positive sur le sommet attaqué et un doublet à l'autre extrémité. Il en est de même pour les trois premières formules polarisées du β-bromonaphtalène. Quant aux formules qui comportent une séparation de charges entre le sommet attaqué et les sommets adjacents, on voit immédiatement que leur nombre est constant, quel que soit le sommet considéré. Il est égal à trois dans le cas du naphtalène. Il résulte de cet ensemble de faits que le sommet sur lequel se trouve fixé le groupement extracyclique est plus aisément polarisable par l'ion

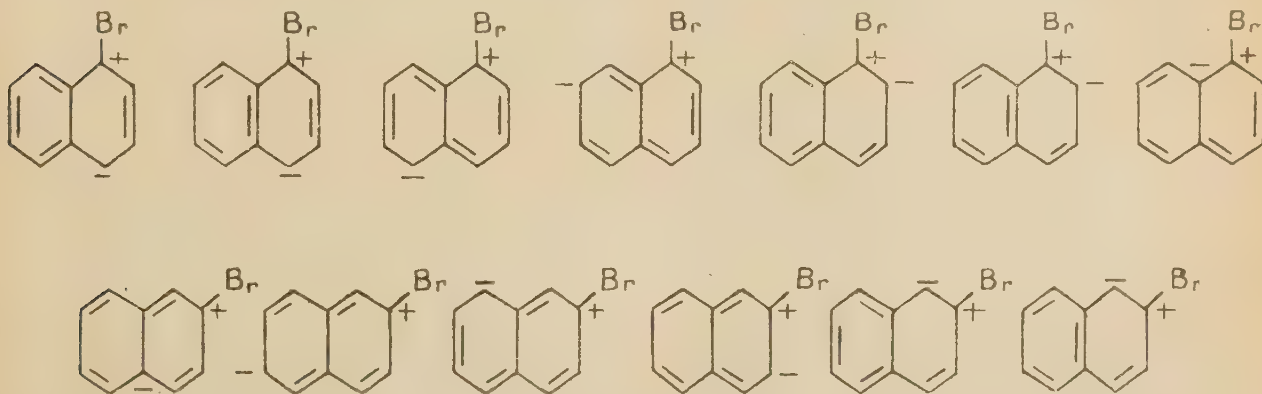


Fig. 6.

Br^- dans l'isomère α qu'il ne l'est dans le naphtalène β-bromé. Les charges positives apparaissent plus facilement en α et la formation du complexe activé y trouve des conditions plus favorables. Cette relation se généralise aisément (6) aux cas d'autres dérivés polynucléaires halogénés et permet d'affirmer que, dans toutes ces molécules, *la position portant l'halogène se prête d'autant mieux à la constitution du complexe activé qu'elle est affectée, dans la molécule non substituée, d'un plus haut indice de valence libre.*

La facilité de l'échange isotopique, déduite ainsi de la facilité de formation et de la stabilité relative du complexe activé, devrait donc augmenter au fur et à mesure qu'on place l'halogène sur un sommet possédant plus de valence libre. Cette conclusion est contraire à celle qui découle de l'étude de la structure des molécules isolées. Les effets statiques de distribution électronique et les effets dynamiques de polarisabilité tendent donc à produire des résultats opposés. Dans ces conditions il est difficile de prévoir *a priori* quelle sera la véritable allure des phénomènes et on peut supposer que les faits effectivement observés seront assez complexes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A) **Quelques détails sur la technique chimique et sur la technique d'évaluation du taux d'échange.** — Les modes opératoires mis au point pour réaliser l'échange ont été exposés en détails dans un mémoire antérieur (13) et nous nous contenterons de donner ici quelques indications techniques particulièrement importantes.

Dans le travail en question, des essais d'échange d'halogène ont été tentés entre des dérivés bromés aromatiques et des bromures d'éléments polyvalents, tels que l'antimoine ou l'aluminium. Il n'a pas été possible d'observer dans ce cas un échange qui ne fût pas compliqué par des réactions secondaires, des polymérisations. Ce résultat négatif ne permettait pas la comparaison des divers halogénures aromatiques et nous a incité à effectuer de nouvelles expériences avec un bromure alcalin, en l'occurrence le bromure de lithium (à cause de sa solubilité notable dans les milieux organiques).

Nous préparons le bromure de lithium radioactif par le procédé de SZILARD et CHALMERS (14), compte tenu des améliorations introduites par LU et SUGDEN (15).

Les permutations elles-mêmes ont lieu dans un thermostat constitué par la vapeur d'un liquide pur approprié, en ébullition dans un grand ballon à trois tubulures, muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un bouchon central traversé par la tige de l'ampoule à réaction. Les particularités de chaque essai sont indiquées dans le tableau présentant nos principaux résultats. Nous travaillons toujours dans un solvant de la série des polyéthylène-glycols (diéthylène-glycol, triéthylène-glycol ou « polyéthylène-glycol 300 ») et des expériences témoin ont permis de vérifier qu'en l'absence d'halogénure organique, toutes les autres conditions étant identiques, l'élément radioactif ne se fixe pas sur le solvant hydroxylé. Nous avons dû renoncer à l'emploi de l'ester diacétique du diéthylène-glycol qui, chauffé pendant 1 heure à 180° avec le bromure de lithium radioactif, a présenté une activité appréciable (correspondant à un échange de 33 %), après séparation du brome minéral.

Selon les cas, nous évaluons le taux d'échange par l'une ou par l'autre de deux méthodes différentes. La première a été décrite dans notre premier mémoire (13) et consiste en une comparaison des activités de deux échantillons de bromure d'argent, obtenus respectivement à partir du brome minéral et à partir du brome organique : la matière organique est brûlée dans une lampe spéciale et on absorbe l'acide bromhydrique des fumées. Notre mode opératoire constitue une simplification de la méthode quantitative de WINTER (16). La comparaison des activités est effectuée ensuite selon la « technique de la couche épaisse », mise au point par M. HAÏSSINSKY et B. PULLMAN (17). Le principe de cette technique précise que la variation de l'activité β, en fonction de la masse superficielle du corps actif, est représentable par une fonction de la forme

$$I = K(1 - e^{-\mu x}), \text{ avec } K = \frac{\lambda N_0}{1 - e^{-\mu \varepsilon}}$$

(dans laquelle I représente l'activité totale évaluée par l'appareil de mesure, N_0 le nombre d'atomes actifs par couche monomoléculaire, x l'épaisseur totale, ε l'épaisseur d'une couche monomoléculaire, λ la constante radioactive de la substance étudiée et μ son coefficient d'absorption globale). L'activité mesurée prend donc, à partir d'une certaine épaisseur, une valeur fixe correspondant à la formation de la « couche épaisse ». Le rapport des résultats de mesures sur deux couches épaisses de bromure d'argent, l'une de provenance organique, l'autre de provenance minérale, fournit alors directement le coefficient d'échange dans des conditions expérimentales données, sans qu'il soit nécessaire de récupérer la totalité des atomes de brome mis en œuvre. Ce

procédé de comparaison présente l'avantage d'éviter les erreurs inhérentes à toute mesure d'activité sur une couche mince ou infiniment mince. La grandeur de la masse superficielle nécessaire pour l'obtention de la couche épaisse dépend essentiellement de l'intensité du rayonnement β de l'isotope actif. Pour le mélange isotopique utilisé ici, cette intensité est d'environ 2 MeV, de telle sorte qu'une masse superficielle de 0,4 g/cm² suffit pour la réalisation du palier d'activité.

La deuxième méthode d'évaluation du taux d'échange est basée sur la technique employée par Le Roux et Sugden [18]. Elle consiste à effectuer les mesures, non plus sur des produits solides, mais sur des liquides. Dans une *moitié* de la solution des bromures organique et minéral dans le glycol au sein duquel a eu lieu l'échange, le brome minéral est précipité par une solution alcoolique acide de nitrate d'argent et, après filtration, le liquide qui ne contient plus que le brome organique est soumis à une mesure d'activité. La seconde moitié de la liqueur primitive est alors portée directement au compteur, après dilution convenable au moyen d'alcool, et les mesures d'activité sont faites dans des conditions strictement comparables. On retranche le premier résultat du second, ce qui permet de connaître l'activité du brome minéral et d'évaluer le taux d'échange, compte tenu du rapport des concentrations moléculaires en bromure de lithium et dérivé bromé aromatique. Les quantités de liquides employées pour les mesures d'activité correspondent encore ici à des « couches épaisses ».

B) **Les résultats**. — Le tableau suivant résume les conditions expérimentales réalisées dans chaque cas particulier et les principaux résultats obtenus. La durée de toutes les expériences a été de 1 heure.

Bromure organique		Bromure de lithium	Solvant	Température	Taux d'échange %
Nom	Concentration en mol. g/litre	Concentration en mol. g/litre			
Bromobenzène	0,215	0,216	Diéthylène-glycol	158°	0
β-bromonaphtalène	0,215	0,214	»	»	0
»	0,214	0,214	Éthylène-glycol	»	0
»	0,209	0,209	Diéthylène-glycol	206°	23
»	0,212	0,212	»	216°	46
»	0,213	0,214	Triéthylène-glycol	240°	31
»	0,214	0,214	»	260°	59
»	0,214	0,209	« Polyéthylène-glycol 300 »	280°	64
α-bromonaphtalène	0,214	0,214	Diéthylène-glycol	216°	4
»	0,216	0,212	»	242°	27,7
»	0,213	0,214	Triéthylène-glycol	240°	3,2
»	0,214	0,213	»	260°	9,4
»	0,215	0,214	« Polyéthylène-glycol 300 »	280°	11,5
Bromo-9 anthracène	0,213	0,212	Triéthylène-glycol	240°	3,8
»	0,215	0,216	»	260°	12,7
»	0,216	0,218	« Polyéthylène-glycol 300 »	280°	33
Dibromo-9, 10 anthracène	0,101	0,202	Triéthylène-glycol	242°	6
ω-bromostyrolène	0,222	0,214	Diéthylène-glycol	184°	0
»	0,219	0,218	»	206°	3,4
»	0,212	0,212	»	216°	4
α, α, β-triphényl β-brométhylène	0,172	0,172	»	206°	10,3
»	0,176	0,176	»	216°	14,2
Orthobromonitrobenzène	0,211	0,212	»	216°	1,5

Discussion des résultats

Comme on pouvait s'y attendre, l'examen du tableau précédent montre bien la complexité du phénomène. La coexistence d'effets opposés ne permet pas aux échanges de conserver un aspect homogène, à travers toute la série des composés examinés. Néanmoins, certains résultats généraux semblent ressortir assez nettement.

En premier lieu, on constate une grande difficulté dans la réalisation même des échanges. Alors qu'avec des composés aliphatiques saturés la permutation des halogènes se produit déjà à la température ambiante, aucun des composés aromatiques considérés ne manifeste encore de réaction vers 150 °. Cette inertie traduit la stabilité bien connue des molécules aromatiques et de leurs dérivés halogénés, stabilité qui, pour une large part, peut précisément être attribuée aux effets de mésomérie. La conjugaison du brome avec le cycle place une charge positive sur

l'halogène et confère un certain caractère de double liaison à la liaison C-Br ; elle diminue donc considérablement les possibilités de séparation du substituant sous forme d'ion négatif.

Le bromobenzène bout à 156° ; aucun échange n'ayant lieu à cette température, l'étude de ce corps ne fut pas poursuivie. Comme la réaction étudiée est une substitution nucléophile, on pouvait prévoir que la mobilité de l'halogène serait augmenté par la fixation d'un groupement nitro en position *ortho* ou *para* sur le bromobenzène, car la conjugaison de ce substituant avec le cycle envoie alors une charge positive sur le carbone portant le brome. Toutefois, cette mobilité paraît encore bien faible pour l'orthonitrobromobenzène qui n'a montré qu'un début d'échange vers 216°, alors que, déjà vers 70°, SUGDEN et ses collaborateurs [19] ont pu observer une permutation de l'halogène entre le bromure de lithium et le dinitro-2,4 bromobenzène.

L'étude des deux isomères bromés du naphtalène semble indiquer la prédominance des éléments statiques responsables de la solidité des liaisons C-Br, dans la détermination de la mobilité du substituant. Selon la théorie développée plus haut, le caractère de double liaison de la liaison carbone-halogène est, pour le dérivé β-bromé, plus faible que pour le dérivé α et, dans toutes les expériences effectuées dans les mêmes conditions de solvant, de concentration, de température et de durée, c'est précisément le brome du premier composé qui s'est montré le plus mobile. Il convient de souligner qu'après le bromobenzène, c'est le β-bromonaphtalène qui possède la liaison C-Br douée du plus faible caractère de double liaison et que, de tous les corps examinés jusqu'ici, c'est lui qui présente aussi le taux d'échange le plus élevé. On remarquera d'autre part l'influence très nette du solvant : pour les divers homologues de la série diéthylène-glycol, triéthylène-glycol et « polyéthylène-glycol 300 » (constitué, en majeure partie par de l'hexaéthylène-glycol), le taux d'échange diminue lorsque le poids moléculaire du solvant augmente. Cet effet peut être dû en partie à une diminution de la probabilité de contact entre l'halogénure organique et l'ion radioactif, en fonction de l'accroissement de dimensions des molécules du solvant.

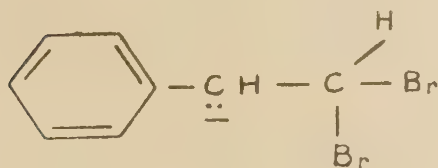
L'aspect des phénomènes se complique lorsqu'on étend l'étude de l'échange au bromo-9 anthracène. Le haut indice de valence libre du sommet *méso* de l'anthracène indique une très forte conjugaison du brome placé en cette position. Sur la base de la structure électronique statique, on aurait pu s'attendre à un échange faible, inférieur à celui des bromonaphtalènes. Néanmoins, du point de vue de la facilité de permutation du brome, le bromo-9 anthracène paraît s'intercaler entre les deux dérivés naphtaléniques. Il y a tout lieu de penser que, pour une large part, ce fait résulte de la polarisabilité de la position 9 de l'anthracène par l'approche de l'ion négatif. Nous avons vu, en effet, que la charge concentrée en cette position subit facilement, bien plus aisément que celle des sommets du naphtalène, des modifications favorisant la formation du complexe activé. L'approche de l'ion négatif doit provoquer en méso un grand afflux de charge positive qui assure la stabilité de l'état de transition.

Nous n'avons pas effectué jusqu'ici de réactions d'échange avec d'autres isomères monobromés de l'anthracène, mais, si l'on tient compte de l'exemple du naphtalène, on peut être tenté de tirer la conclusion suivante : alors que, dans les dérivés d'un même carbure, la force de la liaison carbone-halogène paraît déterminée par l'importance des effets de conjugaison entre le substituant et le cycle, on assiste par contre, lorsqu'on veut comparer les dérivés de molécules différentes, à une sorte d'équilibre résultant du jeu simultané et contradictoire des effets statiques de distribution électronique et des effets dynamiques de polarisabilité, équilibre dont la position est difficile à prévoir *a priori*.

Les résultats obtenus avec le dibromo-9,10 anthracène confirment le fait que, sur un même squelette aromatique, les effets statiques semblent être le facteur qui prédomine dans la détermination du taux d'échange. Le brome est un peu plus mobile dans cette molécule qu'il ne l'est dans le dérivé monobromé. Ce phénomène peut être expliqué par l'étude théorique de l'effet de la conjugaison simultanée de deux halogènes placés sur un même système aromatique. Par des calculs de ce genre, dans le cas de dérivés polychlorés du benzène, SHERMAN et KETELAAR [20] ont démontré que, pour des positions relatives *ortho* ou *para*, la coexistence des atomes d'halogènes entraîne une diminution de conjugaison par rapport au taux propre à chacun d'eux, placé seul sur le cycle benzénique (*). Cette diminution se traduit par l'allongement et l'affaiblissement des liaisons carbone-halogène : elle doit produire l'augmentation du taux d'échange effectivement observée.

(*) Signalons à ce propos que, sur un cycle aromatique, la fixation de deux groupements non polaires, de deux vinyles par exemple, produit au contraire une augmentation de conjugaison par rapport au taux caractéristique de chacun de ces groupements pris isolément (voir : G. BERTHIER et B. PULLMAN, *Comptes rendus*, 1948, **226**, 488 ; *Bull. Soc. Chim.*; 1948, **15**, 554).

Un cas analogue à celui des molécules à noyaux benzéniques accolés se présente dans l'étude du taux d'échange des dérivés bromés des phényléthylènes. La construction des diagrammes électroniques du bromostyrolène et du triphényléthylène bromé est délicate, car l'effet du substituant sur le carbone éthylénique adjacent ne peut être déterminé avec précision. Les valeurs relatives des indices de valence libre des carbones substitués indiquent cependant dans l'α, α, β-triphényl β-brométhylène, une conjugaison de l'halogène plus forte que dans l'ω-bromostyrolène. Le remplacement du brome par son isotope radioactif paraît néanmoins plus facile dans le premier cas. L'explication de ce fait doit encore être recherchée dans la plus grande polarisabilité du carbone substitué du triphényléthylène, polarisabilité qui facilite la formation et augmente la stabilité du complexe activé correspondant. Les conditions d'établissement du complexe activé sont ici particulièrement favorables et, alors que dans l'ω-bromostyrolène, pour représenter l'état de transition, les formules de poids maximum (celles qui laissent libre la résonance kékuléenne des noyaux benzéniques (fig. 7)) sont au nombre de 2, il en existe 8 dans le cas du triphényléthylène bromé. La résonance entre ces diverses formules plausibles doit donc, dans le dernier cas, contribuer notablement à la stabilité de l'hybride intermédiaire et faciliter l'échange de l'halogène.



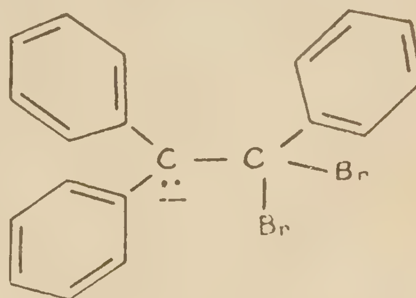


Fig. 7.

Conclusion. — Bien que les résultats obtenus jusqu'ici ne soient que partiels et ne permettent pas de conclusions générales définissant la mobilité des halogènes, ils montrent nettement la coexistence des effets opposés. La nature statique de la liaison carbone-halogène semble être le facteur essentiel dans la détermination du taux d'échange, lorsqu'on a affaire à de petites molécules et lorsqu'on examine une série de composés halogénés en divers points d'un même squelette aromatique. Les effets de polarisabilité paraissent prédominer dans le cas de grandes molécules. Des expériences et des calculs sont en cours, en vue d'une délimitation plus stricte des rôles respectifs de ces deux facteurs.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. K. Ingold, C. G. Raisin et C. L. Wilson. — *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 915 et 1637.
(2) Par exemple F. K. Munzberg et W. Oberst. — *Z. physik Chemie*, 1936, B, **33**, 23, 39.
(3) Pour une bibliographie détaillée, voir référence 13.
(4) R. Daudel et A. Pullman. — *C. R.*, 1946, **222**, 663 ; *J. de Physique*, 1946, **7**, 59, 74, 105 ; A. Pullman. — *Annales de Chimie*, 1947, **2**, 5 ; P. Daudel. — *C. R.* 1946, **223**, 947.
(5) B. Pullman. — *C. R.*, 1946, **222**, 1396 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 533.
(6) A. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, **14**, 337.
(7) H. C. Longuet-Higgins et C. A. Coulson. — *Trans. Farad Soc.*, 1947, **43**, 87.
(8) A. A. Ketelaar et G. W. Oeesterhout. — *J. Chem. Phys.*, 1945, **13**, 448 ; *Rec. Trav. Chim.*, 1946, **65**, 448.
(9) A. Pullman. — *Annales de Chimie*, 1947, **2**, 5.
(10) H. de Laszlo. — *Proc. Roy. Soc.*, 1934, A, **146**, 690 ; L. O. Brockway. — *Rev. Mod. Phys.*, 1936, **8**, 231 ; A. Kossiakoff et H. D. Springall. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2223.
(11) C. P. Smyth. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 57.
(12) Voir G. W. Wheland. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 900 et *The theory of resonance.* John Wiley and Sons. New York, 1944.
(13) P. Rumpf et B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, p. 173.
(14) L. Szilard et T. A. Chalmers. — *Nature*, 1934, **134**, 462.
(15) G. S. Lu et S. Sugden. — *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1273.
(16) P. K. Winter. — *Industr. Engng. Chem.* (*Anal. Ed.*), 1943, **15**, 571.
(17) M. Haïssinsky et B. Pullman. — *J. de Physique*, 1947, **8**, 33.
(18) L. J. Le Roux et S. Sugden. — *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1279.
(19) L. J. Le Roux, G. S. Lu, S. Sugden et R. H. K. Thomson. — *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 586.
(20) A. Sherman et J. A. A. Ketelaar. — *Physica*, 1939, **6**, 572 ; J. A. A. Ketelaar. — *Rec. Trav. Chim.*, 1939, **58**, 266.

DISCUSSION

Professeur Ingold. — The much smaller rates of exchange of aryl halides than of alkyl halides with halide ions can be partly understood in the following way (much over-simplified).

In the exchange with an alkyl halide the C-Hal bond becomes stretched in the transition state after substitution. If such a stretching accompanies the substitution of a vinyl or aryl bromide, it could seriously interfere with the conjugation between the unshared electrons of the halogen and the unsaturation electrons of the hydrocarbon radical, in the transition state after reaction. If, as an approximation, we suppose that such conjugation is destroyed in the transition state, then, as compared with an alkyl halide, the additional stability which a vinyl or aryl halide possesses in the initial state through the conjugation between the unshared halogen electrons and the carbon unsaturation electrons, will count as an addition to the activation energy of the exchange reaction. The magnitude of such an energy term can very simply be deduced from the shortening of the bond with the aid of known empirical relations. On this count alone one should expect halogen exchange reactions in vinyl and aryl halides to be slower than these of alkyl halides by factors of 10^6-10^7, though some refined treatement such as M. Pullman has described would be necessary in order to justify a quantitative estimate of the factor.

Professeur Coulson. — M. Pullman has used the valence bond theory. But I should like to point out that similar results are obtained by the method of molecular orbitals. There are however a few small differences. A few examples will illustrate all this.

a) Pullman states, but without proof, that ionic structures, such as those that occur in his figure 3, have a weight proportionnal to the excited covalent structures, such as in figure 2. This is by no mean obvious. It's fortunate therefore that it has been shown (Coulson, this conference) that in hydrocarbons such as benzene or butadiene, the method of molecular orbitals predicts that the changes in free valence when a perturbation is applied to the original molecule are very similar to the induced changes in charge distribution. This means that free valence and charge are often closely related and provides a theoretical justification for Pullman's analysis.

On the other hand Pullman's description of, for example, α-bromonaphtalene (fig. 1) suggests that the 0,069 positive charge which leaves the Br atom and flows into the naphtalene nucleus, is confined to only five of the carbon atoms. The method of molecular orbitals doesn't suggest this, and actually provides the charge distribution at all ten carbon atoms.

b) M. Pullman has suggested that the strength of conjugation of, for example, Br with different positions of a naphtalene or anthracene radical, is governed by the number of structures such as those shown in figure 3. Evidently this is only approximative, since not all these structures have the same weight. But Longuet-Higgins and the writer have shown *Proc. Roy. Soc.* in press) that if two aromatic radicals conjugate, the strength of the conjugation is proportional to $\sqrt{\pi_1\pi_2}$ where π_1 and π_2 are the self-polarisabilities of the two atoms which are joined together in the conjugation (definitions of self-polarisability are given by the same authors in *Proc. Roy. Soc.*). If the second radical is simply Br atom, then the strength of the conjugation is proportional to $\sqrt{\pi_1}$ and therefore varies from place to place. Thus for the α and β positions in anthracene the values of π_1, are in the ratio 1,1 : 1, showing that conjugation is greatest at the α position. A possible advantage of this treatment which agrees qualitatively with M. Pullman's is that it is quantitative, and allows us to compare conjugation energies not only at different positions of the same molecule, but also at different molecules.

c) The fact that increased vinylation increases the conjugation, which M. Pullman reports on page 159, is also found by the molecular orbital method. Miss Jacobs and the writer (in course of publication) have studied the various vinyl ethylenes, and have shown that each successive addition of a $CH_2 = CH$ — group instead of one of the original hydrogens, leads to a decrease in the central ethylenic bond order. But these decreases become smaller as the number of vinyl substituents increases.

In conclusion I should like to stress that the formation of the activated addition complexe, shown in figure 5, in which the radioactive Br is about to exchange with the normal Br, is almost certainly largely governed by electrostatic forces. The existence of charges which arise when the first bromine has been substituted will be sufficient to control the arrival of the second bromine ion. In the activated complex mesomeric effects probably play only a secondary part.

M. Pullman. — Le fait que, par exemple, sur notre diagramme de l'α-bromonaphtalène, la perturbation dans la grandeur unitaire des charges est localisée seulement sur 5 atomes, ne signifie pas que les charges des autres atomes de carbone sont réellement totalement inchangées. C'est un résultat approximatif, dû au fait que nous avons pris en considération seulement les formules ioniques, telles que celles de la figure 3 de notre exposé, qui ne contiennent pas de liaisons lointaines à l'intérieur du cycle aromatique. Mais on peut évidemment pousser l'approximation plus loin et tenir compte également des formules dans lesquelles il y a une séparation de charges entre l'halogène et les carbones en position méta par rapport à celui qui porte le substituant. On pourrait alors rendre compte des modifications survenues dans les charges de tous les atomes de la périphérie. Comme toutefois ces dernières formules doivent nécessairement comporter une liaison ineffective, leur importance est beaucoup moins grande que celle des formules perturbant les sommets ortho et para et il nous a paru licite de les négliger en première approximation.

La systématique que nous avons développée en vue de traduire les variations des taux de conjugaison des substituants, selon les positions qu'ils occupent sur un cycle aromatique, permet une *évaluation quantitative* des effets liés à ce phénomène. La difficulté de son application est liée essentiellement à la connaissance exacte des coefficients numériques caractéristiques de l'action des différents substituants. Dans notre exposé, nous n'avons développé ce point que très sommairement, mais on peut en trouver ailleurs une présentation complète (B. Pullman, *Bull. Soc. Chim.*, **15**, 1948, 533). Nous voudrions souligner que les grandeurs introduites dans cette systématique, basée sur la méthode de la mésomérie, sont analogues aux grandeurs correspondantes de Coulson, déduites de la méthode des orbitales moléculaires, telles que les self-polarisabilités de différents atomes, les polarisabilités mutuelles de deux atomes, etc. Ainsi, par exemple, nous pouvons définir, dans la théorie de la mésomérie, la self-polarisabilité d'un atome (bien que nous ayons déjà fait usage de cette quantité, nous n'avons pas employé jusqu'ici cette nomenclature) comme la somme des poids de toutes les formules comportant une liaison dewarienne aboutissant à cet atome, augmentée d'une certaine quantité qui est fonction des formules kékuléennes. Cette grandeur traduit la susceptibilité relative des différents atomes à subir des modifications de charges sous l'effet des facteurs extérieurs ou leur capacité à provoquer la conjugaison des substituants qui leur sont attachés. Les polarisabilités des positions α et β de l'anthracène sont alors approximativement dans le rapport 1,2 : 1, en bon accord avec les valeurs correspondantes citées par Coulson. Tout comme dans la méthode des orbitales moléculaires, la possibilité de comparaison n'est nullement limitée aux atomes d'une même molécule, mais peut naturellement s'étendre aux différentes molécules. La polarisabilité mutuelle de deux atomes non adjacents, traduisant leur susceptibilité à subir des variations dans la grandeur de leurs charges électriques, lors de la fixation d'un substituant sur l'un d'eux ou lors du remplacement de l'un d'eux par un hétéroatome, peut être définie comme la somme des poids de toutes les formules contenant une liaison

lointaine entre ces deux atomes. De cette façon un changement dans l'affinité électronique d'un atome *u* provoque une modification de charges sur un atome *v*, qui est de même grandeur que la modification que provoquerait, dans la charge de l'atome *u*, le même changement dans l'affinité électronique de l'atome *v*, résultat en accord avec le théorème correspondant de Coulson.

Le seul examen des éléments électrostatiques ne suffit pas pour rendre compte de la variation expérimentale du taux d'échange du brome dans les dérivés que nous avons étudiés. Ainsi les calculs assez détaillés de Ketelaar et Ooesterhout, cités dans notre travail, indiquent que la charge positive du carbone auquel est attaché le substituant, due à ce que dans la théorie de la mésomérie on nomme l'effet inductif des halogènes, est plus grande dans les dérivés α halogénés que dans les dérivés β halogénés du naphtalène. Cette répartition des charges devrait donc faciliter l'approche du Br radioactif vers la position α. Néanmoins l'échange est plus facile pour le dérivé β bromé, ce qui montre qu'une analyse plus détaillée du problème est nécessaire.

NOTE COMPLÉMENTAIRE DE MM. BERNARD PULLMAN, PAUL RUMPF ET FERNAND KIEFFER

(Reçue le 20 mai 1948)

Depuis notre exposé, nous avons effectué quelques expériences complémentaires dont les résultats confirment les principales conclusions auxquelles nous sommes parvenus dans ce travail. Ils vérifient, en premier lieu, la proposition selon laquelle, *dans des échanges effectués avec divers isomères possédant un même squelette hydrocarboné, l'halogène est d'autant plus mobile qu'il se trouve fixé sur un sommet caractérisé par un plus faible indice de valence libre dans la molécule primitive.*

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant :

Bromure organique — Nom	Bromure organique — Concentration en mol. gr./Litre	BrLi Concentration en mol. gr./Litre	Solvant	Tempé-rature	Durée	Taux d'échange (en %)
α-bromostyrolène	0,188	0,184	diéthylène-glycol	157°	1 h.	13
m-bromobiphényle	0,193	0,195	triéthylène-glycol	261°	1 h.	13
p-bromobiphényle	0,199	0,200	»	261°	1 h.	11
m-bromobiphényle	0,203	0,202	»	282°	80 min.	67,5
p-bromobiphényle	0,205	0,205	»	282°	80 min.	20
bromo-1 heptène	0,226	0,220	diéthylène-glycol	158°	1 h.	0
o-nitrobromobenzène	0,218	0,214	»	158°	1 h.	0
o-nitrobromobenzène	0,220	0,218	éthylène-glycol	158°	1 h.	0

Le brome de l'α-bromostyrolène s'avère plus facilement remplaçable par son isotope radioactif que celui de l'isomère β correspondant, car, dans les mêmes conditions de concentration, de solvant et de durée, ce dernier n'a subi aucun échange à 184°. Ce fait est en accord avec la proposition énoncée plus haut. En effet, alors que le carbone éthylénique β du styrolène est caractérisé par une valence libre de 0,110, le carbone juxta-nucléaire α est, dans les mêmes approximations, dépourvu de toute valence libre. L'halogène fixé en β est donc bien plus fortement lié au reste de la molécule que ne l'est l'halogène fixé en α. Remarquons toutefois qu'un indice de valence libre nul sur le carbone α ne signifie nullement l'absence totale de conjugaison entre l'halogène uni à ce carbone et le reste de la molécule. Dans le cadre de la méthode des diagrammes moléculaires de mésomérie, la valence libre d'un carbone est due à l'existence des liaisons lointaines, du type Dewar, aboutissant à cet atome. Il résulte donc de la systématique présentée dans notre précédent exposé qu'un indice de valence libre nul pour le carbone α du styrolène indique seulement l'absence de conjugaison entre l'halogène fixé sur ce carbone et les sommets lointains de la molécule (en l'occurence, les divers sommets du noyau benzénique) et n'exclut nullement la possibilité de déplacements électroniques entre le substituant et les carbones adjacents à celui auquel il est attaché. Et en fait, alors que l'on ne peut pas écrire de formule inexcitée-ionique indiquant une conjugaison entre l'halogène de l'α-bromostyrolène et le noyau benzénique, il existe néanmoins une certaine conjugaison, probablement même assez forte, entre cet halogène et le carbone β du styrolène, conjugaison représentée par le schéma de valence ci-contre (fig. 1).

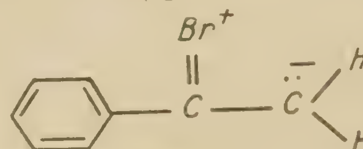


Fig. 1.

Cette résonance donne un certain caractère de double liaison à la liaison C-Br et en augmente la solidité. Aussi, l'halogène de l'α-bromostyrolène, bien

que fixé sur un carbone dépourvu de valence libre, est-il bien moins mobile qu'un halogène fixé sur un carbone saturé. La plus grande solidité de la liaison C-Br de l'isomère β bromé du styrolène est due au fait que l'accumulation d'une valence libre assez élevée sur le carbone β traduit, en plus d'une conjugaison analogue à celle qui existe dans le dérivé α bromé et qui est représentée sur la figure 2 *a*, une conjugaison supplémentaire avec les sommets ortho et para du noyau benzénique (fig. 2 *b*).

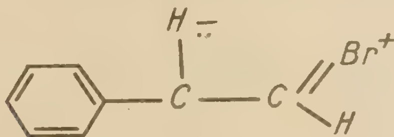


Fig. 2 *a*.

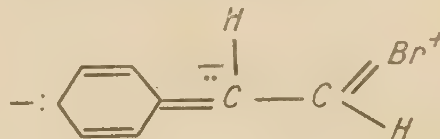


Fig. 2 *b*.

para que dans l'isomère substitué en méta, le caractère de double liaison de la liaison C-Br est donc, dans le parabromobiphényle, plus fort (= 10,5 %) que dans le métabromobiphényle (= 9,6 %). On peut remarquer en outre, comme l'un de nous l'a déjà signalé (3), que, dans ces dérivés bromés d'hydrocarbures aromatiques à noyaux conjugués, la perturbation apportée par l'élément extracyclique est répartie d'une façon beaucoup moins homogène que dans les dérivés analogues des hydrocarbures à

Ajoutons que l'α-bromostyrolène étant relativement instable et s'autoxydant à l'air en bromacétophénone (1), les essais qui le concernent ont été effectués dans un courant d'azote.

Les expériences sur les dérivés méta et para bromés du biphényle confirment également la relation qui semble exister entre la nature de la liaison carbone-halogène et la mobilité relative du substituant dans des groupes d'isomères. Le diagramme électronique du biphényle a été construit par Mme A. Pullman (2) et il montre un indice de valence libre plus grand en para qu'en méta, les valeurs de cet indice étant respectivement 0,138 et 0,105. Conformément à notre procédé d'évaluation de l'influence des substituants, la conjugaison de l'halogène avec le reste de la molécule est plus grande en para qu'en méta. La figure 3 indique la répartition des charges électroniques dans le para et le métabromobiphényle.

noyaux accolés : dans les deux cas, la valeur absolue de cette perturbation diminue en général avec l'éloignement par rapport au point d'attache du substituant, mais cette diminution est beaucoup plus brusque dans le groupe des polyphényles. De toute façon, c'est la nature de la liaison C-Br qui semble déterminer la mobilité de l'halogène : l'échange est plus facile à réaliser pour le dérivé substitué en méta que pour le dérivé substitué en para.

Ajoutons que le diagramme du biphényle, construit par Mme A. Pullman, indique sensiblement la même valence libre pour les sommets ortho et para ; des calculs plus précis ont cependant montré (4) qu'en ortho la valence libre doit être plus grande qu'en para. La liaison C-Br doit donc être plus solide dans l'orthobromobiphényle que dans le dérivé para et l'échange isotopique devrait être plus difficile dans le premier de ces corps, d'autant plus difficile que les

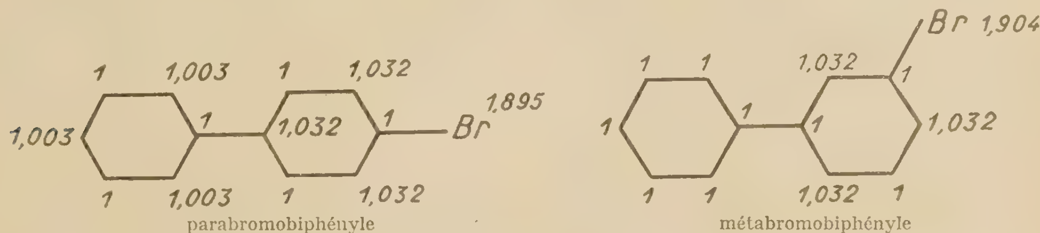


Fig. 3.

Établis de la même façon que ceux des dérivés bromés étudiés dans notre précédent travail, ces diagrammes sont très approximatifs, mais ils indiquent certainement d'une façon correcte l'allure générale du phénomène. Le transfert des charges de l'halogène vers le cycle est plus grand dans le dérivé bromé en

phénomènes d'empêchement stérique peuvent, eux aussi, gêner la réaction. Nous nous proposons de vérifier cette prévision.

Dans l'ensemble, ces résultats complémentaires confirment donc notre première suggestion : dans les divers dérivés halogénés d'un même hydrocarbure

aromatique, la polarisation induite par l'approche des réactifs chargés ne modifie pas l'allure des phénomènes, qui reste telle qu'on peut la prévoir par l'étude de la structure des composés isolés.

L'étude du bromo-1 heptène a montré que la capacité de conjugaison de l'halogène avec une double liaison isolée n'est pas inférieure à sa capacité de conjugaison avec un noyau benzénique. C'est un résultat auquel on devrait naturellement s'attendre, sachant que le raccourcissement de la liaison carbone-halogène est du même ordre de grandeur dans les halogénures d'éthylène et dans les halogénobenzènes et qu'il est même légèrement plus fort dans les dérivés monohalogénés de l'éthylène que dans les dérivés monohalogénés du benzène [5]. La plus grande mobilité de l'halogène dans l'α-bromostyrolène par rapport au bromo-1 heptène peut être attribuée à un moindre caractère de double liaison de la liaison C-Br correspondante. Dans ces deux composés, la conjugaison du brome n'a lieu qu'avec le carbone adjacent à celui qui porte le substituant, carbone situé à l'autre extrémité de la « double » liaison. Toutefois, la double liaison de l'heptène est, si l'on néglige les effets d'hyperconjugaison, une vraie double liaison, possédant un indice égal à l'unité, alors que la liaison double extracyclique du styrolène est en réalité, à cause de la conjugaison du groupement vinyle avec le noyau benzénique, une liaison partiellement simple. Son indice atteint seulement 0,890. Les formules traduisant la conjugaison du brome avec le carbone adjacent se déduisent, dans les deux composés comparés ici, des formules dans lesquelles la liaison entre le carbone portant le brome et le carbone adjacent est représentée comme une double liaison : il suffit pour cela de remplacer cette liaison par une séparation de charges entre le brome et ce carbone (voir fig. 4).

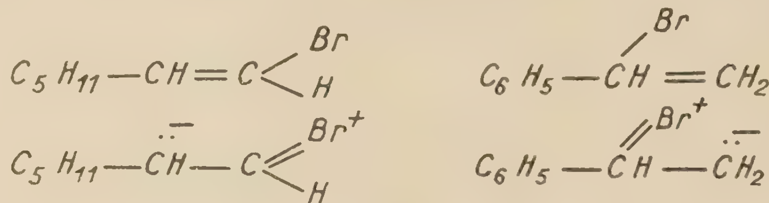


Fig. 4.

Le taux de conjugaison de l'halogène est ainsi fonction du caractère de double liaison de la liaison C = C adjacente ; il est donc plus grand dans le bromo-1 heptène. Par conséquent, la liaison carbone-halogène de ce composé est plus forte, moins apte à subir des échanges isotopiques que la liaison correspondante de l'α-bromostyrolène.

Remarquons finalement que les expériences effectuées avec l'orthonitrobromobenzène confirment les résultats précédents indiquant une stabilité assez prononcée de la liaison C-Br dans ce composé. Des effets stériques sont probablement responsables de ce manque d'activation de l'halogène par le groupement nitré voisin.

BIBLIOGRAPHIE

(1) C. Dufraisse. — *C. R. Ac. Sc.*, 1920, **171**, 960 ; 1921, **172**, 1.
(2) A. Pullman. — *Annales de Chimie*, 1947, **2**, 5.
(3) B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 533.
(4) B. Pullman. — *C. R. Ac. Sc.*, 1947, **224**, 1773.
(5) Voir à ce sujet : L. Pauling. — *The nature of the chemical bond.* Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1944, p. 214.

ÉTUDE DES ÉTATS DE VALENCE DES PRODUITS FORMÉS PAR DÉSINTÉGRATION BÊTA ET TRANSITION ISOMÉRIQUE (*)

W. H. BURGUS, T. H. DAVIES, R. R. EDWARDS, H. GEST, C. W. STANLEY, R. R. WILLIAMS, et C. D. CORYELL. (**)

(Contribution du National Laboratory of Oak Ridge, U. S. A.)

1. Introduction. — L'étude des réactions chimiques qui suivent immédiatement la formation d'un nouvel atome par transformation nucléaire (nucléo-genèse) est un sujet spécial dans le domaine de l'échange isotopique, pour lequel se manifeste un intérêt croissant. Dans ces études, on obtient beaucoup de renseignements pratiques pour l'emploi des corps radioactifs, et on a aussi la possibilité de faire des observations sur les réactions caractéristiques d'atomes et d'associations atomiques fortement excités. Jusqu'à présent nous n'avions pas beaucoup de bases théoriques, à l'exception de quelques notions sur l'énergie de recul communiquée à l'atome subissant une transformation nucléaire. L'accumulation de renseignements expérimentaux peut être d'un grand secours pour clarifier le sujet.

Cette communication présente les premières études systématiques se rapportant aux conséquences chimiques de la désintégration bêta, telles que les observations sur la répartition des états de valence des produits de désintégration du lanthane, du sélénium et du tellure, et quelques résultats préliminaires sur la décroissance de l'arsenic et de l'antimoine. De plus, quelques observations sur les conséquences chimiques de la transition isomérique de plusieurs isotopes du tellure seront présentées.

Les études des réactions chimiques consécutives à la décroissance bêta ou aux transitions isomériques sont limitées aux systèmes pour lesquels le descendant de la réaction nucléaire (la substance-fille) est radioactif et où on peut prévoir plus d'un produit décelable chimiquement, du point de vue de sa valence ou de la nature de sa combinaison chimique. Il est désirable que la période de la substance-mère ne soit pas trop courte de manière qu'on puisse établir des conditions chimiques convenables au début de l'expérience. Il est aussi désirable que la période de la substance-fille ne soit pas trop longue, par rapport à celle de la substance-mère, pour ne pas nécessiter l'emploi d'activités trop grandes de la substance-mère.

Les éléments de fission sont compris entre les numéros atomiques 30 (zinc) et 63 (europium). Parmi ceux-ci un certain nombre de systèmes répondent à ces conditions. Les considérations sur la répartition des neutrons dans la fission de ^{235}U montrent qu'en moyenne chaque produit de fission primaire subit trois désintégrations bêta avant d'atteindre une structure nucléaire stable. Les produits de fission primaires ont généralement de très courtes périodes, et la plupart des produits de fission qui ont été identifiés [1], sont le résultat de désintégrations bêta, ou, dans quelques cas, de transitions isomériques. D'ailleurs, la chimie des produits de fission présente un grand intérêt encore pour d'autres raisons, c'est pourquoi notre groupe aux laboratoires de Clinton en a entrepris l'étude chimique en 1945 et 1946.

Les éléments choisis pour ces études ont tous plus d'une valence stable en solution aqueuse. Les procédés chimiques utilisés sont tels que les fractions des éléments radioactifs intervenant dans chacun de ces différents états de valence puissent être déterminées. Pour cela on peut ajouter des quantités pondérables de cet élément dans l'état choisi et poursuivre les séparations chimiques de manière qu'il n'y ait pas d'échange appréciable de l'indicateur entre cet état et les autres ; ou encore, on peut ajouter un

(*) Ce mémoire, préparé par Ch. D. CORYELL, résume un travail effectué au « Clinton Laboratory » pour le Manhattan Project. Les informations qu'il contient seront publiées en détail dans le *Plutonium Project Record* des *Séries d'Energie nucléaire nationale* de la Commission de l'Énergie atomique des États-Unis.

(**) Adresses actuelles :
W. H. BURGUS et C. W. STANLEY, Los Alamos Scientific Laboratory ; T. H. DAVIES, Institute of Nuclear Studies, Chicago ; R. R. EDWARDS, University of Arkansas ; H. GEST, Washington University, Saint-Louis ; R. R. WILLIAMS. University of Notre Dame, Indiana ; C. D. CORYELL, Massachusetts Institute of Technology.

réactif capable d'extraire toute l'activité de l'un des états, laissant intacte l'activité des autres. Nous admettrons que l'échange se produit entre l'élément radioactif et l'entraîneur lorsqu'ils sont tous deux dans le même état d'oxydation.

Les éléments choisis pour l'étude sont indiqués dans le tableau I. La première colonne donne la liste des parties de cette communication dans lesquelles sont indiqués les détails des procédés chimiques utilisés et où sont donnés les résultats. La deuxième colonne donne les substances-mères sujettes aux transformations nucléaires. Les différents états de valence qui ont été choisis sont désignés par des chiffres romains, ou par n. c. s'ils n'ont pas été soumis à un contrôle spécifique. La troisième colonne donne les isotopes radioactifs choisis pour la désintégration ; dans le cas de la substance-mère du ^{83}Se (25 min.) on sait seulement que la période est courte. Les abréviations min., h. et j. désignent les minutes, heures et jours.

Les quatrième et cinquième colonnes indiquent les résultats correspondants pour les substances-filles. Les états de valence qui ont été identifiés sont désignés par des chiffres romains avec le caractère spécial de $\overline{\text{II}}$ pour — 2, R pour l'ensemble de valences inférieures des halogènes (— 1, 0, + 1) ; n. v. et v. pour non volatil et volatil.

et les résultats donnent des indications générales sur la nature des espèces chimiques formées à la suite des transformations nucléaires.

Dans ce travail, le terme « concentration de l'indicateur » se rapporte à la concentration des isotopes radioactifs plus stables formés dans les réactions nucléaires plus les traces inévitables provenant d'impuretés dans les produits de départ et dans les réactifs. Les activités ne dépassent pas 0,01 microcurie par cm^3, ce qui correspond à des concentrations maxima des isotopes radioactifs de 10^{-13} à 10^{-15} moles/lit. de substances ayant des périodes de 12 jours à 20 minutes. Les concentrations en impuretés non radioactives sont certainement beaucoup plus grandes, mais cependant bien inférieures à 10^{-6} moles/lit.

Il peut être utile de rappeler brièvement l'état actuel de nos connaissances théoriques. L'énergie de recul communiquée à un noyau par l'émission d'un rayon gamma est proportionnelle au carré de l'énergie du rayon gamma, et inversement proportionnelle à la masse du noyau. Pour un nombre de masse d'environ 100, les énergies de recul varient de 5 à 125 eV pour des énergies de rayons gamma de 1 à 5 MeV. Si le noyau en recul fait partie d'un édifice moléculaire, une partie de cette énergie devient énergie cinétique de la molécule tout entière, et le reste se

TABLEAU I

Identification des successions de décroissance des produits de fission choisis pour l'étude

Partie	Substance-mère	Isotope	Substance-fille	Isotope
2*a*	As (n. c.)	^{83}As	Se (IV, VI)	^{83}Se (25 min.)
2*b*	Sb (n. c.)	^{132}Sb (~ 5 min.)	Te ($\overline{\text{II}}$, IV, VI)	^{132}Te (77 h.)
2*c*	Te (n. c.)	^{131}Te (25 min.)	I (R, V, VII)	^{131}I ([a]) (8,0 j.)
		^{132}Te (77 h.)		^{132}I (2,4 h.)
		^{133}Te (60 min.)		^{133}I (22 h.)
3	La (III)	^{143}La (19 min.)	Ce (III, IV)	^{143}Ce (33 h.)
4	Se (IV, VI)	^{83}Se (25 min.)	Br (R, V)	^{83}Br (2,4 h.)
		^{84}Se (~ 2 min.)		^{84}Br (30 min.)
5	Te (IV, VI)	^{132}Te (77 h.)	I (R, V, VII)	^{132}I (2,4 h.)
6	Te* (IV, VI)	^{127}Te* (90 j.)	Te (IV, VI)	^{127}Te (9,3 h.)
	et Te*F_6	^{129}Te* (32 j.)	et Te (n. v., v.)	^{129}Te (72 min.)
		^{131}Te* (30 h.)		^{131}Te (25 min.)

([a]) Environ 10 % du ^{131}I provient de la décroissance de ^{131}Te (30 h.).

Une partie de ces résultats est encore sujette à caution, car certains facteurs, tels que le niveau d'oxydation du milieu ambiant, l'effet des impuretés et l'effet des réactions déclenchées par les radiations, n'ont pas été contrôlés. Cependant, ces méthodes présentent un intérêt dans le développement des techniques propres à l'étude des niveaux d'oxydation des espèces chimiques à très faibles concentrations,

répartit sous forme d'énergie interne qui peut contribuer à la rupture de la molécule, suivant les principes classiques de la cinétique. Pour des valeurs d'énergie qui dépassent 1 MeV par atome de nombre de masse 100 lié à d'autres atomes de nombre de masse global comparable, cette énergie interne est supérieure à l'énergie des liaisons chimiques ordinaires (2-5 eV).

Les ruptures moléculaires qu'on observe souvent dans les transitions isomériques ne peuvent pas être attribuées à des énergies de recul provenant de rayons gamma mous (0,1 MeV), ni à celles d'électrons de conversion, car ces énergies sont petites par rapport aux énergies de liaison. On admet généralement que la rupture chimique est la conséquence d'une ionisation dans les couches internes, due à la conversion interne, et que cet effet peut être accru par la multiplication de l'ionisation par effet Auger.

Dans le cas de désintégration bêta, on considère généralement des énergies de recul moyennes. Mais on peut prévoir aussi un étalement des énergies de recul de zéro à un maximum, à cause de l'annulation partielle probable des moments de recul provenant des neutrinos et des rayons bêta émis indépendamment. Par exemple, une désintégration bêta d'une valeur relativement élevée de 2,0 MeV d'énergie maximum a une énergie de recul de 32,5 eV pour l'énergie bêta maximum et une énergie de 21,5 eV pour l'énergie maximum du neutrino ; quand l'énergie β est égale à l'énergie du neutrino, l'énergie de recul prend les valeurs de 31,4 eV pour un angle de 0° ; 16,2 eV pour un angle de 90°, et 0,9 eV pour un angle de 180°.

Il est probable que la désintégration bêta entraîne une perturbation considérable dans la structure électronique de l'atome qui subit une transformation nucléaire. Feinberg (2) prédit une très grande probabilité d'ionisation dans la couche K, sans cependant aboutir à des conclusions bien précises. L'ionisation des couches les plus profondes, augmentée par l'effet Auger, serait probablement plus importante dans la rupture moléculaire que l'effet de recul. Il est souhaitable qu'une attention plus grande soit apportée à l'évaluation théorique des facteurs mis en jeu.

Il faut remarquer que le processus de désintégration bêta accroît la charge de l'atome d'une unité. Dans la rupture par recul des liaisons dans les combinaisons oxygénées entre la plupart des éléments et l'oxygène, ce dernier conserve les électrons de liaison, sans changement de valence, tandis que l'éjection des électrons orbitaux conduit à un accroissement effectif de la valence. Cependant, nous verrons nettement dans le travail expérimental que la substance-fille a souvent une valence inférieure à celle de sa mère. La diminution de valence toujours observée pour une partie des substances-filles doit provenir de réactions avec d'autres composés, très probablement avec le solvant, réactions qui suivent la transformation nucléaire.

2. **Vue d'ensemble des états de valence de l'iode, du sélénium et du tellure radioactifs obtenus par fission.** — Il est intéressant de déterminer les états d'oxydation existant dans les éléments produits par fission et qu'on peut aussi obtenir par les procédés chimiques habituels. Dans beaucoup d'études sur les produits de fission, on a irradié des cristaux de $UO_2(NO_3)_2$, 6 H_2O qui sont ensuite dissous dans l'eau et soumis à diverses séparations. On a recherché dans la préparation ainsi obtenue la présence du ^{83}Se de période 25 minutes et celle du ^{132}Te de 77 heures. La présence de ^{132}I (2,4 heures), ^{133}I (22 heures) et ^{131}I (8,0 jours) a été recherchée dans une solution de carbonate d'uranyle exposée au faisceau de neutrons.

Sélénium. — On désirait trouver la répartition du sélénium entre les 2 états d'oxydation les plus fréquents, sélénite (IV) et séléniate (VI) (3). Des considérations de stabilité chimique et des observations de répartition des masses indiquent des proportions négligeables de l'état sélénieux ($\overline{\text{II}}$) et de l'état élémentaire (0). On a utilisé avec profit l'observation de Langsdorf et Segré (4) suivant laquelle H_2SeO_3 peut être réduit à l'état de Se par SO_2 dans HCl 6N, à froid, sans réduction appréciable de H_2SeO_4, et sans échange entre les deux états. On exposait un échantillon de $UO_2(NO_3)_2$ 6H_2O pendant 2 minutes dans la pile et on le laissait reposer une heure pour attendre la décroissance des activités de courte période. Il était ensuite dissous dans 25 cm³ d'eau contenant 60 mg de chacun des entraîneurs Se (IV) et Se (VI). Une fraction était prélevée pour la détermination de l'activité totale du sélénium après séparation des autres produits de fission par distillation avec HBr, précipitation par SO_2 dans HCl 12N, dissolution dans HNO_3, entraînement par précipitation avec $Fe(OH)_3$, et précipitation répétée par SO^2. Le sélénium était séché par l'alcool et l'éther, pesé et mesuré par l'activité de ^{83}Se (25 minutes).

Une autre fraction était traitée par SO^2 dans HCl 6N, et la teneur en ^{83}Se (25 minutes) déterminée par le même procédé chimique, à la fois dans les précipités obtenus à partir de l'entraîneur H_2SeO_3 et à partir de H_2SeO_4 restant dans la solution.

Une expérience type montra que 94,7 % du sélénium actif se séparaient avec l'entraîneur H_2SeO_3 et existaient probablement dans la solution à l'état de sélénite, et que 4,7 % restaient avec l'entraîneur H_2SeO_4 et étaient probablement à l'état de séléniate.

Tellure. — On désirait entreprendre la même étude sur le tellure, à l'aide de ^{132}Te (77 heures) (3). Des études préliminaires ont montré qu'on pouvait ob

tenir une séparation satisfaisante des entraîneurs tellurite (H_2TeO_3) et tellurate (H_6TeO_6) par une réduction sélective du premier par SO_2 dans HCl 3M à froid, ou par réduction cathodique avec 0,8 ampère pendant 45 minutes sur Pt dans $HClO_4$ 6M, sans réduction appréciable de H_6TeO_6, ni échange entre les 2 états. Ces séparations sont plus propres que celles obtenues avec SO_2. Les tentatives faites pour retrouver Te à l'anode après oxydation de l'état tellureux (H_2Te), avec et sans entraîneurs H_2TeO_3 et H_6TeO_6, sont restées sans résultat.

On laissait reposer l'échantillon $UO_2(NO_3)_2$, $6H_2O$ pendant 16 heures après l'irradiation, afin que les isotopes à courte vie disparaissent, et on dissolvait dans l'eau avec les 2 entraîneurs. Une fraction était analysée pour la recherche de l'activité totale de Te (77 heures) par ébullition avec HCl pour réduire le tellurate, suivie de la séparation du tellure par SO_2 dans HCl 3N, élimination des contaminations par entraînement avec $Fe(OH)_3$, répétition du traitement par SO_2, pesée et mesure de l'activité du dérivé ^{132}I (2,4 h.) à travers 55 mg/cm² d'Al après avoir atteint l'équilibre radioactif.

Une autre fraction était soumise à la séparation tellurite/tellurate et, dans chaque fraction, on mesurait la teneur en Te (77 heures).

Un échantillon analysé par la méthode de précipitation par H_2S montra que 66,1 % de l'activité se séparaient avec l'entraîneur H_2TeO_3 et que 31,3 % restaient avec H_6TeO_6.

Un autre échantillon analysé par la méthode électrolytique donna 69,0 % Te (IV) et 29,7 % Te (VI).

Dans une autre série d'expériences, $UO_2(NO_3)_2 6H_2O$ était dissous dans Na_2CO_3 0,5M, avec un entraîneur, et analysé ; les résultats montrèrent une plus grande proportion de tellurate, soit 59,5 % Te (IV) et 38,8 % Te (VI).

Iode. — La plupart des études sur l'iode sont relatives à la distribution des états d'oxydation de cet élément provenant de la décroissance du tellure à l'état de H_2TeO_3 et H_6TeO_6 ; toutefois, une série d'analyses a été faite sur la distribution des valences des produits de fission préparés par irradiation aux neutrons du carbonate d'uranyle dans une solution de bicarbonate 0,2 M.

On a constaté qu'on pouvait obtenir la séparation I_2, IO^-_3 et IO^-_4 en solution acide en extrayant d'abord I_2 par une solution de CCl_4, puis en précipitant IO^-_3 par un excès de 25 fois Ba^{++} au pH 3,0, laissant IO^-_4 dans la solution pour le précipiter ensuite à l'état de periodate de Bi à pH 4,0. Les états de valence plus élevés étaient réduits à l'état de I_2 par une solution de $NH_2OH.HCl$; après extraction par CCl_4, on a éliminé les autres éléments par réduction successive par $NaHSO_3$, extraction par l'eau, suivie d'oxydation et épuisement par CCl_4. On faisait une dernière précipitation à l'état de AgI qui était séché, pesé et mesuré. Les courbes de décroissance étaient analysées pour la recherche des constituants radioactifs. On tenait compte de l'influence de ^{133}Xe (5,3 j.) en précipitant des parties aliquotes immédiatement avant le comptage.

En utilisant ^{131}I de 8 jours incorporé à I_2 ou HIO_3, on a fait une série d'essais d'échanges, portant sur de courtes périodes de temps, entre les paires I_2 et IO^-_3 en solution acide, IO^-_3 et IO^-_4 en solution acide et basique et I_2, IO^-_4 en solution acide. Les résultats sont exposés dans le tableau II (*).

TABLEAU II

Echange à la température ordinaire entre les ions iodate et periodate, et l'iode moléculaire

Paire	Rapport molaire	Solvant	Durée de réaction	Résultats
I_2* et IO_3^-	1/100	H_2SO_4 1 N	1 heure	Pas d'activité dans la fraction IO_3^-
IO_3^-* et IO_4^-	1/1	HNO_3 1 N	30 min.	Pas d'activité dans la fraction IO_4^-
IO_3^-* et IO_4^-	1/1	NaOH 1 M	30 min.	Pas d'activité dans la fraction IO_4^-
I_2O* et IO_4^-	1/18	HNO_3 0,3 M	5 min.	Échange 1,4 % (**)
I_2* et IO_4^-	1/18	HNO_3 0,3 M	10 min.	Échange 2,3 %
I_2* et IO_4^-	1/18	HNO_3 0,3 M	25 min.	Échange 5,6 %

* Indique l'état initial marqué par ^{131}I.

(**) Échange

$$\text{en } \% = 100 \frac{^{131}I \text{ à l'état } IO_4^-}{^{131}I \text{ total}} \times \frac{\text{moles } I_2^* + \text{moles } IO_4^-}{\text{moles } IO_4^-}.$$

Compte tenu de l'échange rapide observé entre I_2 et I^- (8) et l'échange rapide présumé entre HIO et I^- dans la réaction

$$I_2 + H_2O = HIO + H^+ + I$$



(*) COTTIN et HAISSINSKY (7) ont noté un échange lent entre IO_4 et IO_3 — comme il est montré dans le tableau II. Ils ont aussi observé un échange complet entre I_2 et IO^-_3 et entre I_2 et IO_4 après contact prolongé, résolvant ainsi un conflit ancien (7 *b*). La cinétique de l'échange lent I_2–IO^-_3 a été discutée récemment (8). Les résultats des expériences du tableau II sont donc valables seulement pour des temps courts avec des concentrations en I_2 de l'ordre de 0,001 M et pour les autres composés 0,02 – 0,10 M.

il n'a été possible de distinguer que trois états chimiques de radio-iode :

a) une « fraction réduite » composée des états iodure-iode-hypoiodite ;

b) une fraction iodate (V) ;

c) une fraction periodate (VII).

Dans les opérations en milieu alcalin, par ex. en solution de carbonate d'uranyle, on a utilisé I^- plutôt que I_2 comme entraîneur pour la « fraction réduite » ; les quantités d'entraîneurs IO^-_3 et IO^-_4 doivent être nettement plus importantes que celle de l'entraîneur I^- pour rendre négligeable la perte du premier par oxydation du dernier dans l'acidification qui précède la séparation.

La solution de carbonate d'uranyle ayant subi la fission était laissée au repos pendant 48 heures pour la disparition des éléments à vie courte. On ajoutait les entraîneurs I^-, IO^{-3} et IO^-_4 dans les proportions de 1/10/10 et on dissolvait dans HNO^-_3 0,1 M. L'iode était extrait par CCl^-_4, et IO^-_3 séparé à l'état de $Ba(IO_3^-)_2$. Dans chaque échantillon, l'iode était séparé des autres produits de fission et les courbes de décroissance étudiées pour la recherche de ^{132}I (2,4 h.) formé par ^{132}Te (77 heures), de ^{133}I (22 heures) et ^{131}I (8,0 jours). La distribution des valences est donnée dans le tableau III.

Tableau III

Distribution des états de valence de ^{131}I, ^{132}I et ^{133}I existant 18 heures après la fission dans une solution de carbonate.

États de valence	^{132}I (2,4 h.)	^{133}I (22 h.)	^{131}I (8 j.)
États réduits (R)	81 %	49 %	41 %
IO_3^- (V)	13 %	42 %	50 %
IO_4^- (VII)	6 %	9 %	9 %

On voit que les distributions de ^{131}I et ^{133}I concordent raisonnablement dans les limites des erreurs expérimentales. Ils seraient formés dans la solution depuis longtemps puisqu'ils proviennent en grande partie respectivement de ^{131}Te de 25 minutes et de ^{133}Te de 60 minutes. La majeure partie de ^{132}I s'est formée dans les quelques heures précédant l'expérience aux dépens de ^{132}Te de 77 heures. Il est probable que cet iode n'a pas eu assez de temps pour s'adapter aux conditions d'oxydation du milieu ou qu'il a été affecté par une adaptation de son parent différente de celles des parents à courte vie des autres isotopes.

3. **L'état de valence du cérium formé par la désintégration du lanthane.** — Le cérium manifeste deux valences stables en solution aqueuse, l'état céreux (III) et l'état cérique (IV), mais ce dernier est facilement réduit. L'équation de désintégration de l'ion lanthane



$$La^{+3} = Ce^{+4} + \beta^-$$

suggère que le cérium ainsi formé doit porter initialement 4 charges positives. On a entrepris des recherches en vue d'établir des procédés chimiques permettant l'identification de l'état de valence du cérium fraîchement formé en utilisant ^{143}La de 19 minutes obtenu par fission et qui décroît en donnant ^{143}Ce de 33 heures (9).

Des expériences antérieures (10) ont montré qu'on peut obtenir rapidement un transfert d'électrons entre Ce (III) et Ce (IV) en présence d'entraîneurs, quand on utilise la précipitation de $Ce(IO_3)_4$ comme procédé de séparation Ce (III)/Ce (IV). On ne peut donc pas utiliser d'entraîneurs pour cette séparation, car l'état de valence de l'entraîneur déterminerait celui du Ce radioactif. On a constaté qu'une « boue » de $Zr(IO_3)_4$ (préparée en traitant 10 mg Zr^{IV} par 1 mg de $KClO_3$ dans 8 cm³ de HNO_3 15N bouillant et 20 cm³ de HIO_3 0,35M) constituait un entraîneur efficace de l'indicateur Ce^{IV} préparé par oxydation par ClO^-_3 de l'indicateur ^{144}Ce (275 jours) sans entraîneur. L'addition de la « boue » de $Zr(IO_3)_4$ entraîne en une seule opération 70 à 80 % de l'indicateur Ce^{IV} en des temps de l'ordre de 152 à 240 minutes et 97 % en une autre opération de 120 minutes, sans que la durée semble jouer un rôle important.

La différence dans l'efficacité de l'entraînement semble être due à la difficulté de préparation de l'indicateur Ce^{IV}, à son instabilité, ou à la non reproductibilité de la préparation de l'adsorbant. L'essai est donc considéré comme semi-quantitatif. Des essais correspondants sur l'indicateur Ce^{III} sans entraîneur ont montré un entraînement de 1,3 à 2,0 % entre 5 et 180 minutes.

La préparation du ^{143}La était faite en irradiant par la pile $UO_2(NO_3)_2\,6H_2O$ pendant 10 minutes ; on précipitait ensuite les fluorures des terres rares avec 10 mg de lanthane et 2 mg de baryum (pour retenir en solution leurs radio-isotopes) dans 20 cm³ d'une solution HNO_3 3M et HF 2,7 M.

Le précipité de LaF_3 était dissous par H_3BO_3 dans $HNO_3$15N et des parties aliquotes de 1 cm³ chacune étaient traitées de la manière suivante : 1° addition d'un entraîneur $Ce^{(III)}$, oxydation à l'état de Ce (IV) et précipitation de $Ce(IO_3)_4$ pour permettre la déter-

mination ultérieure du Ce total ; 2° addition à 30 cm³ de $Zr(IO_3)_4$ dans une solution de HNO_3-HIO_3 contenant le chlorate de potassium résiduel et agitation pendant 3 minutes avant centrifugation pour déterminer Ce (IV) initial ; 3° addition à la « boue » de $Zr(IO_3)_4$ et agitation pendant 3 heures à la température ordinaire pour obtenir Ce (IV) accumulé par la décroissance totale de ^{143}La, et 4° répétition de la séparation de Ce total au bout de ces 3 heures. Les 2 précipités de $Ce(IO_3)_4$ et les 2 de $Zr(IO_3)_4$ étaient ensuite dissous dans $HNO_3 + H_2O_2$ et reprécipités à l'état de $Ce(IO_3)_4$; ils étaient ensuite dissous et purifiés de la contamination de Zr par séparation de $Zr(IO_3)_4$, et, 2 jours après l'irradiation, précipités à l'état de $Ce_2(C_2O_4)_3$, pesés et mesurés pour obtenir la quantité totale du ^{143}Ce de 33 heures.

Après correction pour tenir compte de l'entraîneur Ce utilisé, les analyses ont montré que le cérium total avait augmenté de 14 800 coups/minute à 21 000 c/m, cependant que la portion de Ce^{IV} provenant de la séparation par $Zr(IO_3)_4$ avait augmenté de 312 à 3 900 c/m. On voit que 57 % du ^{143}Ce de 33 heures, qui apparaît dans la décroissance du ^{143}La de 3 heures, se retrouvent à l'état cérique. Le taux de 57 % de rendement de l'ion cérique peut être considéré comme une limite inférieure, à cause des variations observées dans l'essai de $Zr(IO_3)_4$ pour le Ce^{IV}.

4. **Les états de valence du brome formé par désintégration du sélénium dans diverses conditions.** — La variété des états de valence accessibles observée avec Se et Br montre l'intérêt que présente l'étude de cet ensemble dans les recherches sur les effets chimiques consécutifs à la désintégration bêta. La majorité des études a été faite ([12]) avec la filiation ^{83}Se (25 minutes) → ^{83}Br (2,4 h.). L'énergie maximum des particules β de ^{83}Se est 1,5 MeV, mais on a aussi enregistré l'émission de rayons de 0,17 ; 0,37, et 1,1 MeV. Quelques essais ont été faits avec la filiation ^{84}Se (2 minutes) → ^{84}Br (30 minutes), où l'énergie totale de la désintégration du Se est probablement plus faible, mais où l'énergie bêta pourrait être plus grande.

En l'absence de prévisions théoriques sur les conséquences de la décroissance bêta dans un système aussi compliqué, nous avons limité nos efforts à une vue expérimentale d'ensemble de la situation.

La considération des réactions d'échange du Br ([13]) indique qu'il ne sera possible que de caractériser séparément une « fraction réduite » (Br^-, Br^0 et OBr^-) et BrO_3^-. On a trouvé qu'un précipité frais de AgBr était un entraîneur rapide et efficace du brome actif des fractions réduites (97 à 99 % d'entraînement en 10 minutes) (*). On a trouvé aussi que le brome actif ne montrait pas d'échange appréciable avec BrO^-_3 en solution neutre en 90 minutes, et que le précipité d'AgBr n'adsorbait pas de quantité appréciable de BrO^-_3.

L'activité de ^{83}Se avec entraîneur était obtenue à partir de 0,5 mg de UO_3 irradié pendant 5 minutes dans la pile. UO_3 était dissous dans 20 cm³ de HCl 12 N, et on ajoutait 50 mg d'entraîneur Se (à l'état de $SeO_3^=$) et 10 mg de Te. On séparait Se des autres produits de fission par réduction par SO_2, dissolution dans HNO_3 suivie d'entraînement par $Fe(OH)_3$ et de nouvelles réductions par SO_2 dissous dans HCl 12 N. L'entraîneur final était à l'état de H_2SeO_3 après dissolution dans HNO_3. Pour l'étude du ^{83}Se à l'état de séléniate, on préparait Ag_2SeO_3 actif et on l'oxydait par une solution de brome. L'activité de ^{83}Se sans entraîneur appréciable était obtenue ([13]) par irradiation aux neutrons de $(NH_4)_2SeO_3$ hydraté cristallin, dissolution dans HCl 6N et filtration sur filtre de pyrex fritté. On pouvait extraire environ 28 % de l'activité totale contenue sur le filtre par ébullition avec HNO_3 15 N et on obtenait une solution d'indicateur à Se qui ne donnait pas de précipité appréciable par réduction par SO_2 en solution chlorhydrique (**).

Dans les essais en présence d'entraîneurs $SeO^=_3$ et $SeO^=_4$, on ajoutait à la solution 2 mg/cm³ de Br à l'état BrO^-_3, pour rassembler les atomes de brome pouvant provenir d'états instables de degrés élevés d'oxydation. Des tests séparés ont montré que BrO^-_3 n'affecte pas l'indicateur Br dans les fractions réduites en solution neutre.

On laissait décroître entièrement le Se actif dans les solutions de composition voulue. Une fraction était alors prélevée pour l'analyse de Br total, et Se était extrait sous forme de SeS par un courant de H_2S. Simultanément Br était réduit à l'état Br^- et, après élimination d'H_2S par ébullition, précipité sous forme de BrAg, séché, pesé et mesuré. Les fractions réduites de bromure étaient séparées de la solution dans une autre fraction, par agitation pendant 10 minutes avec 235 mg de AgBr fraîchement

(*) L'indicateur de brome ($Br^- + OBr^-$) était préparé par effet Szilard-Chalmers sur $KBrO_3$. Le $KBrO_3$ était dissous dans l'eau et le brome était extrait par CCl_4 en présence de HNO_3 et $KMnO_4$. Une nouvelle extraction dans la couche de CCl_4 par l'eau donnait une solution d'indicateur contenant une très faible quantité de brome total (pas de précipité observable par Ag).

(**) Des autres activités Se de la solution, seul ^{83}Se donne un dérivé Br actif.

préparé. Après cela, le bromate et le sélénit ont été ramenés à des conditions standard, et le brome de BrO^-_3 déterminé par réduction avec H_2S comme ci-dessus.

Les résultats d'une série de mesures (12) sont donnés dans le tableau IV. La fraction de bromure formée dans l'état BrO^-_3 par suite de la décroissance de $^{83}SeO_3$ semble varier un peu, mais ces valeurs fluctuent en moyenne autour de 40 %. Il n'y a pas de grandes différences pour $^{83}SeO_3^{=}$, ni pour la décroissance de $SeO^{=}_4$. On obtient à peu près les mêmes résultats avec l'indicateur ^{83}Se à l'état de $SeO^{=}_3$ sans entraîneur.

5 mesures à pH 7 ont donné : 26,53 % à l'état BrO^-_3 et
3 mesures à pH 11 ont donné : 24,30 % à l'état BrO^-_3.

La constance du rendement en BrO^-_3 dans la décroissance du sélénium dans différentes conditions, comme le montre le tableau IV, est un peu surprenante, de même que le fait que plus de la moitié des atomes peut être recueillie dans la « fraction réduite »; on aurait pu penser que le degré d'oxydation minimum du brome formé aurait été + 5 conformément à l'équation :



$$SeO_3^{=} = BrO_3^{-} + \beta^-$$

et que la rupture de la liaison conduirait à un accroissement du degré d'oxydation, à cause de la rétention des électrons de liaison par les atomes d'oxygène plus électronégatifs. Les effets d'ionisation secondaire auraient dû aussi contribuer à la charge de l'atome de brome fraîchement formé. On peut penser que les atomes de brome de degré d'oxydation supérieur à 5 oxydent l'eau, retournant aux formes stables, peut-être en passant par l'état bromate, qui existait sous formed'entraîneur dans la plupart des expériences.

TABLEAU IV

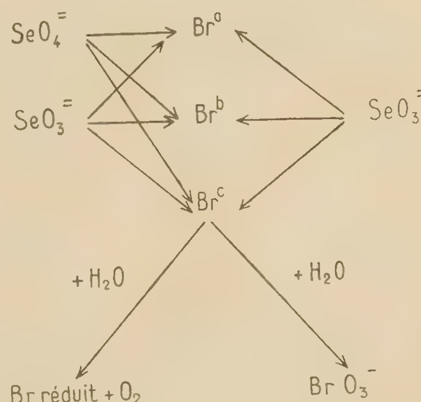
Pourcentage de bromate formé dans la décroissance du sélénium

Exp.	État de Se	Entraîneurs	pH	Pourcentage BrO_3
1	^{83}Se, $SeO_3^{=}$	$SeO_3^{=}$, $BrO_3^{=}$	7,0	38
2	—	—	7,2	30
3	—	—	7,0	42
4*a*	—	—	7,2	56
4*b*	^{84}Se, $SeO_3^{=}$	$SeO_3^{=}$, BrO_3^{-}	7,2	51 (*a*)
5	^{83}Se, $SeO_4^{=}$	$SeO_4^{=}$, BrO_3^{-}	7,0	39
6 à 10	^{83}Se, $SeO_3^{=}$	pas d'entraîneur	6,6-7,0	26-53 %
11 à 13	^{83}Se, $SeO_3^{=}$	— —	10,6-11,2	24-30 %

(*a*) Activité du ^{84}Br de 30 minutes déterminée en présence de ^{83}Br (2,4 h.) en comptant à travers un écran de 428 mg/cm² d'aluminium.

Le fait que l'état final soit indépendant de l'état d'oxydation et du mode de désintégration de la substance-mère Se, suggère que toutes les molécules initiales, sélénites ou séléniates, sont détruites à l'instant de la réaction nucléaire pour donner des Br intermédiaires fortement réactifs.

On peut postuler que ces états intermédiaires résultent d'une série de réactions avec l'eau, essentiellement indépendante de leur mode de formation pour aboutir à 40 % de BrO^-_3 et 60 % de Br dans les états réduits. On peut schématiser cette suite de réactions de la manière suivante.



5. **La répartition des états de valence de l'iode formé par décroissance des ions tellurites et tellurates.** — Les procédés chimiques pour la distinction des quantités d'iode radioactif contenues dans la fraction réduite (I^-, I_2, HIO), à l'état de IO^-_3 et de IO^-_4 ont été donnés dans la deuxième partie de cet exposé. Ce procédé a été appliqué à ^{132}I de 2,4 heures formé par la décroissance du ^{132}Te (77 heures), quand celui-ci était préparé avec entraîneur à l'état de tellurite IV ou à l'état de tellurate VI.

Te (77 heures) a été isolé d'une solution $UO_2(NO_3)_2$ $6H_2O$ irradiée par les neutrons et a été débarrassé de tout autre produit de fission 24 heures après une irradiation de courte durée. Te métallique était dissous dans HNO_3 pour former H_2TeO_3.

Une certaine quantité de solution était ramenée à 0,1 N en HNO_3 et maintenue 16 heures avec les entraîneurs I_2, IO^-_3 et IO^-_4 ; après quoi, on opérait le fractionnement comme indiqué précédemment. Le rendement en iode de chaque fraction était mesuré et l'activité observée corrigée de la quantité appréciable de ^{131}I de 8,0 jours provenant de la décroissance de ^{131}Te de 30 heures. Une expérience analogue était faite avec la substance-mère tellure à l'état

hexavalent ; la préparation était faite en oxydant par le brome, Ag_2TeO_3 [5] préparé à partir de la même source de Te.

Les résultats de ces 2 expériences sont donnés dans le tableau V. On voit que la plus grande partie de l'iode provenant de la décroissance de l'une ou l'autre forme de Te se retrouve dans la fraction réduite, malgré l'état d'oxydation élevé des deux substances-mères.

TABLEAU V

Distribution des états de valence de ^{132}I *(2,4 heures) formé par décroissance de solutions d'ions tellurite et tellurate dans* HNO_3 0,1 N.

État de l'iode	A partir du tellurite	A partir du tellurate
États réduits (R)	75 %	60 %
IO_3^- (V)	14 %	28 %
IO_4^- (VII)	11 %	12 %

Ce résultat est parallèle à celui qu'on a trouvé pour le brome à partir de la décroissance Se (60 % dans la fraction réduite), mais il en diffère en ce qu'il y a un changement appréciable dans la distribution de l'état IO^-_3 quand on change l'état de valence du parent. Le rendement pour la fraction réduite est moindre que celui qui est donné dans le tableau III, pour l'iode de 2,4 heures formé dans une solution légèrement alcaline de carbonate d'uranyle avec des produits sans entraîneur, mais il est supérieur à celui qui est donné ici pour les deux autres espèces d'iode.

Les résultats de ces recherches indiquent également qu'on peut retrouver tout l'iode radioactif dans les trois fractions. Cette conclusion diffère de celle de GLENDENIN, METCALF, NOVEY et CORYELL [11] qui ont fait une étude approfondie des conditions chimiques nécessaires à l'entraînement complet de l'iode formé dans la désintégration β. Ces auteurs ont montré qu'un traitement court avec les entraîneurs I_2, IO_3^-, IO_4^- en solution acide ne permet de retrouver que 70-90 % de l'activité de l'iode. Pour retrouver l'activité totale, il était nécessaire de traiter la solution contenant l'entraîneur I^- en solution alcaline par l'ion ClO^- et de réduire, après acidification, avec $NH_2OH.HCl$.

6. La répartition des états de valence du Te formé par transition isomérique. — Trois isotopes du tellure décroissent par transition isomérique en les états fondamentaux radioactifs suivants :

$^{127}Te^*$ 90 jours....	^{127}Te 9,3 heures
$^{129}Te^*$ 32 jours..	^{129}Te 70 minutes
$^{131}Te^*$ 30 heures	^{131}Te 25 minutes

On suppose que les coefficients de la conversion interne sont élevés pour les 2 premiers de ces états, car on n'a pas observé les rayons γ non convertis de 86 keV et 102 keV correspondant respectivement aux énergies observées pour les électrons de conversion.

Il a été montré précédemment [5] qu'une grande fraction de chaque isomère-fille se trouve sous forme de tellurite quand le parent est utilisé sous forme de tellurate. Comme le recul dû au rayonnement γ serait trop faible pour rompre les liaisons chimiques, l'efficacité relativement grande de ce type de processus serait attribuée à l'ionisation due à la conversion interne et à des processus secondaires [15].

Nous allons présenter ici une étude détaillée des conséquences chimiques de la transition isomérique, avec plusieurs observations sur les autres filiations. L'activité de $^{129}Te^*$ de 32 jours était obtenue avec U irradié aux neutrons qu'on a laissé reposer 1 mois. Les procédés chimiques utilisés ont été donnés dans la partie 2 ci-dessus. L'indicateur $^{129}Te^*$ de 32 jours avec entraîneur était oxydé en H_6TeO_6 ; on laissait reposer pendant 5 heures les solutions avec des concentrations différentes en acide et en base, pour atteindre l'équilibre avec ^{129}Te (70 minutes) dans les conditions voulues. On ajoutait alors l'entraîneur H_2TeO_3 et on faisait ensuite la séparation tellurite-tellurate par H_2S. La fraction de Te dans l'état inférieur au moment de la séparation était évaluée à l'aide de la courbe de décroissance de TeS précipité, ou à l'aide de la courbe de croissance de la fraction tellurate ; des échantillons étaient préparés par réduction de H_6TeO_6 en faisant bouillir avec HBr, et en réduisant en tellure métallique pour le comptage. Les seules radiations mesurées étaient celles de ^{129}Te (72 minutes) ; les erreurs provenant de ^{127}Te (9,3 heures) étaient éliminées, quand cela était nécessaire, en comptant à travers un écran d'Al de 300 mg/cm². Les résultats de ces séries de mesures sont donnés dans la figure 1. On a trouvé que 55 % de l'activité de la substance-fille se retrouve sous forme de tellurite dans des solutions de pH 5. De pH 5 à pH 7, le rendement tombe à 40 % et se maintient constant jusqu'à NaOH 0,5 M. Dans les solutions plus alcalines, le rendement tombe jusqu'à 25 % (NaOH 6M) et ensuite se relève quelque peu. L'addition d'indicateur tellurite pendant les expériences,

ou des changements de température jusqu'à 75° ne semblent pas affecter les résultats.

Des expériences analogues ont été faites avec l'indicateur $^{129}Te^*$ (32 jours) et l'entraîneur H_2TeO_3. On n'a trouvé aucune activité des substances-filles à l'état tellurate dans HCl 2M, mais, en accroissant l'alcalinité, le rendement atteint une valeur constante de 14 % pour des solutions de pH 7,8 jusqu'à NaOH 6M, comme le montre également la figure 1.

sent à une modification, avec un intermédiaire actif qui en solution acide finit sous forme de tellurite, et en solution neutre et alcaline donne 40 % de tellurite et 15 % de tellurate.

On a pensé qu'une modification plus grande de la molécule-mère pourrait être prouvée par l'étude de l'activité de la substance-fille dans la désintégration de TeF_6 gazeux, notamment en séparant par distillation, à 78°C, TeF_6 des produits de décomposition. Dans

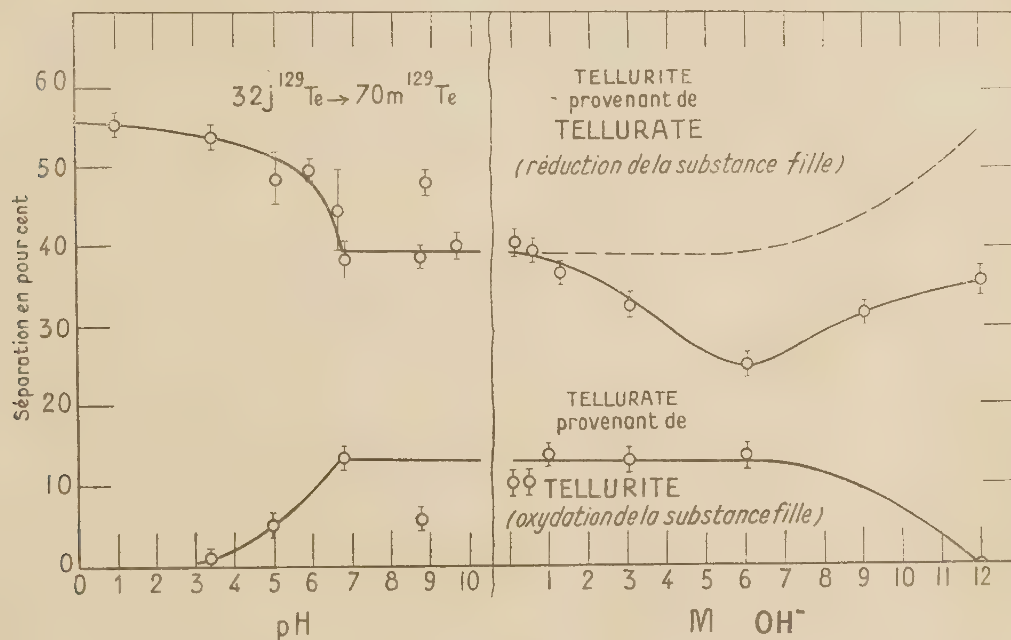


Fig. 1.

Cet effet n'a pas encore été observé jusqu'ici. Il en est de même pour l'état oxydé dans NaOH 12M. On a trouvé aussi qu'une partie importante de l'entraîneur était transformée à l'état de tellurate au cours de la réaction dans les solutions fortement alcalines. Cette réaction conduirait à une estimation trop faible de H_2TeO_3 formé dans la décroissance de H_2TeO_4. La correction correspondante est marquée en pointillés dans la figure 1.

Les courbes expérimentales pour la réduction du tellurate et l'oxydation du tellurite comme résultant des transitions isomériques semblent représenter deux images dans un miroir, et la somme des variations en pour cent est à peu près constante, 55 % depuis HCl 6N jusqu'à NaOH 1M.

Ces résultats seraient compatibles avec l'hypothèse que 45 % des désintégrations n'entraînent pas de modification de l'état d'oxydation, et que 55 % condui-

ces expériences, 50 ± 5 % du ^{129}Te (75 minutes) se retrouvaient dans les fractions TeF_6 après une décroissance de 5 heures de TeF_6 sous une pression de 5 à 10 mm, avec ou sans 100 mm de O_2 ou 150 mm de H_2. Les expériences indiquent également qu'environ la moitié des transitions n'est pas capable de détruire la molécule-mère.

Quelques expériences faites sur le $^{127}Te^*$ (90 jours) à partir de très vieux produits de fission ont montré que 85 ± 2 % du ^{127}Te (9,3 heures) se trouvaient sous forme de tellurite dans la décroissance du tellurate dans HCl 1N, alors qu'aucun tellurate ne se forme dans la décroissance du tellurite.

Dans NaOH 1M, les rendements correspondants des changements de valence étaient 51 ± 3 et 25 ± 5%. Ces résultats diffèrent notablement de ceux obtenus pour le $^{129}Te^*$ (32 jours), mais la somme des changements est encore approximativement constante pour

les deux milieux, ce qui suggère le même type d'explication, avec un plus grand taux de changement dans l'état moléculaire.

Des expériences moins précises ont montré que 34 ± 4 % de ^{131}Te (25 minutes) se retrouvent sous forme de tellurite dans la décroissance du ^{131}Te* (32 heures) existant à l'état de tellurate dans HCl 1M.

Il serait intéressant de pouvoir relier ces résultats avec des données physiques plus précises sur les processus de désintégration associés aux trois cas de transitions isomériques.

Puisque ces expériences montrent des différences significatives dans la distribution des valences des différentes espèces nucléaires de Te formées par transition isomérique, dépendant également de l'état d'oxydation du parent, il ne faut s'attendre à aucun rapport avec la répartition de ^{132}Te (77 heures) formé par la désintégration de Sb dans les mélanges complexes de fission (2e partie).

7. **Résumé.** — On présente ici des procédés chimiques pour l'identification et la distribution des valences d'un certain nombre d'éléments quand ils sont présents à des « concentrations d'indicateur ». Ces éléments sont : sélénium, brome, tellure, iode et cérium.

Ces procédés ont été utilisés pour étudier les états de valence de ^{83}Se, ^{132}Te et de trois isotopes de l'iode dans des mélanges typiques de produits de fission. On trouvait 95 % de sélénium sous forme de sélénite et 5 % sous forme de séléniate ; environ 65 % de tellure comme tellurite et 35 % comme tellurate ; l'iode, dans des solutions légèrement alcalines, est pour environ 45 % dans des états réduits, 45 % sous forme de iodate et 10 % de periodate (on a une fraction plus élevée d'états réduits pour ^{132}I).

Les études sur les états de valence de ^{143}Ce (33 heures) provenant de ^{143}La (19 minutes) en présence d'un adsorbant pour les indicateurs cériques montrent que plus de 60 % du ^{143}Ce nouvellement formé sont à l'état tétravalent.

Des études sur l'état de valence du Br provenant des $^{83}SeO^-_4$, $^{83}SeO^-_3$ et $^{84}SeO^-_4$ indiquent qu'environ 60 % sont à l'état réduit et 40 % à l'état de bromate, cela indépendamment des conditions de réaction. Ces résultats suggèrent que la structure de la molécule-mère est complètement détruite au cours de la désintégration.

Des études sur l'état de valence de ^{132}I (2,4 heures) formé à partir de ^{132}Te (77 heures) montrent que le rapport des formes réduites à IO^-_3 et IO^-_4 est de 75/14/11 pour la décroissance tellurite et 60/28/12 pour la décroissance tellurate.

Des études sur l'état de valence de ^{129}Te (72 minutes) formé par transition isomérique de ^{129}Te* (32 jours) montrent que le tellurate parent donne 55 % de tellurite-fille en solution acide et 40 % en solution alcaline ; le parent tellurite ne donne aucun tellurate-fille en solution acide et 14 % en solution alcaline. On remarque des effets différents avec les paires isomériques de nombre de masse 127 et 131. La décroissance de ^{129}Te*(32 jours) sous forme de TeF_6 gazeux conduit à la rétention de 50 % de la substance-fille (72 minutes), sous des formes volatiles à 78°C. Ces résultats suggèrent que seulement une partie des molécules est détruite au cours de la décroissance, mais que le pH affecte la répartition des produits dans les différents états de valence en solution aqueuse.

BIBLIOGRAPHIE (*)

(1) *The Plutonium Project*, *J. A. C. S.*, **68**, 2411-42 (1946).
(2) E. L. Feinberg. — *J. Phys.* (U. R. S. S.), **4**, 423 (1944).
(3) C. W. Stanley. — *P. P. R.*, vol. 9 B, article 3. 3. 1 (1946).
(4) A. Langsdorf Jr et E. Segré. — *Phys. Rev.*, **57**, 105 (1940).
(5) G. T. Seaborg, J. J. Livingood and J. W. Kennedy. — *Ibid.*, **57**, 363 (1940).
(6) W. H. Burgus and T. H. Davies. — *P. P. R.*, vol. 9 B, article 3. 3. 2 (1946).
(7) M. Cottin et M. Haissinsky. — *C. R.*, **224**, 1636 (1947).
(8) M. Kamen, J. W. Kennedy and O. E. Meyers. — Ce journal.
(9) H. Gest, R. R. Edwards et T. H. Davies. — *P. P. R.*, vol. 9 B, article 3, 3. 4 (1946).
(10) J. A. Seiler, W. A. Rubinson and R. R. Edwards. — *Ibid.*, article 8. 25. 10 (1946).
(11) L. E. Glendenin, R. P. Metcalf, T. B. Novey. — *Ibid.*, paper 8. 21. 3 (1946) ; T. B. Novey et C. D. Coryell, dans Report CC-763 (may, 1943).
(12) R. R. Edwards, H. Gest and T. H. Davies. — *P. P. R.*, vol. 9 B, article 3. 3. 5 (1946).
(13) R. R. Edwards et H. Gest. — *Ibid.*, article 8. 4, 4 (1946),
(14) R. R. Williams. — *Ibid.*, paper 3. 3. 3 (1946).
(15) E. Segré, R. S. Halford et G. T. Seaborg. — *Phys. Rev.*, **55**, 321 (1939).
(16) M. Haissinsky et R. Daudel. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5, **14**, 552 (1947).

DISCUSSION

Pr Paneth. — Si j'ai bien compris, l'irradiation des sels d'uranium a été faite dans l'air. Peut-être serait-il intéressant de répéter l'irradiation dans des conditions variées : par exemple, dans le vide ou en présence d'azote ou d'oxygène.

Ne croyez-vous pas que l'oxygène, sous l'influence des radiations, puisse produire une oxydation de la substance cible,

(*) Les références se rapportant au *Plutonium Project* sont indiquées par leur numéro et leur date ; les références se rapportant aux articles du vol. 9 B du *Plutonium Project Record*. « Radiochemistry and the Fission products », sont indiquées par *P. P. R.*, vol. 9 B, suivi du numéro de l'article.

ce qui n'aurait rien à faire avec le processus primaire de transmutation ?

Pr Coryell. — Pour l'étude de la distribution des valences de Se et de Te comme produits de fission, telle qu'elle est exposée dans les parties 2a et 2b de cette étude, les produits de fission étaient préparés par l'irradiation de $UO_2(NO_3)_2 6H^2O$, en gros cristaux, qui étaient ensuite dissous dans l'acide. Il est probable que nos résultats dépendent quelque peu de l'ambiance réalisée dans la dissolution des cristaux. Il serait certainement intéressant de faire varier ces conditions et d'étudier les résultats obtenus dans la fission de cristaux différents dissous dans différents milieux. Ces expériences spéciales et celles sur l'iode obtenu par fission en irradiant des solutions saturées d'air (section 2c) n'ont été que des travaux préliminaires. Je pense, comme le Pr PANETH, que le facteur le plus important est probablement l'oxygène. Il n'y a que dans l'étude des transitions isomériques de TeF_6 gazeux que l'oxygène ait été absent du système étudié. Nos études actuelles sont orientées surtout sur les systèmes gazeux, et je voudrais engager d'autres chercheurs à prêter leur attention aux nombreux problèmes qui se posent dans ce domaine.

Pr F. Joliot. — 1° La séparation chimique des fragments de fission d'une solution d'un sel d'uranium et ses premiers dérivés UX1 et UX2 est une opération délicate ; en particulier, il est nécessaire d'éliminer complètement UX1 et UX2 dont l'activité β présente est fort gênante. Je préfère procéder par séparation physique en utilisant le fait que les fragments de fission sont lancés au moment de la bipartition avec des vitesses suffisamment élevées pour sortir des couches d'oxyde d'uranium d'épaisseur de quelques mg/cm^2. On réalise un empilement de feuilles de papier couvertes de couches minces collées d'oxyde d'uranium, entre lesquelles on interpose des feuilles de papier filtre. Après irradiation, on place celles-ci, qui ont recueilli les fragments de fission, dans un buchner et on les lave avec une solution légèrement acide. La solution contient environ 20 % de l'ensemble des produits de fission formés dans des couches d'oxyde d'uranium de 5 à 10 mg/cm^2. L'empilement est peu encombrant, 100 feuilles couvertes d'oxyde d'uranium de 5 cm de rayon correspondent à une quantité totale d'oxyde d'uranium irradié de l'ordre de 50 grammes. La solution légèrement acide des lavages des filtres contient exclusivement les produits de fission et il est alors aisé d'effectuer sur elle les séparations chimiques propres.

2° Je voudrais signaler un exemple de séparation de Szilard sur une substance solide. Si on lave à l'eau distillée de l'oxyde de vanadium V_2O_5, préalablement irradié par des neutrons thermiques (il se forme ^{52}V radioactif β) le filtrat qui contient du vanadium présente une *activité spécifique* environ huit fois plus grande que celle de l'oxyde irradié. Il est probable que lorsque ^{52}V se forme à partir de ^{51}V du V_2O_5, il passe à l'état d'oxyde V_2O_3, sans doute plus soluble dans l'eau que V_2O_5. L'augmentation d'activité spécifique va dépendre de la grosseur des grains de V_2O_5. Des expériences de ce type sont en cours.

Pr Coryell. — Le travail fait par M. JOLIOT pour la séparation chimique totale des produits de fission grâce aux effets de recul est extrêmement intéressant. En ce qui concerne les études de recul, je voudrais attirer l'attention sur une étude faite récemment par deux de mes collègues R. R. EDWARDS et T. H. DAVIES (*Nucleonics*, 2, p. 45-46, juin 1948) sur les effets chimiques du recul dans les réactions nucléaires.

Pr. Hevesy. — Peut-on obtenir un échange quantitatif avec Se, ou Te, si on prolonge l'expérience ?

Pr Coryell. — Nous n'avons pas étudié ce problème directement avec Se ou Te, et le ^{83}Se (25 m.) que nous avons utilisé a une vie trop courte. Il serait préférable d'utiliser le Se 115 j. Nous avons observé une « contamination » de quelques pour cent d'une fraction tellurite quand la substance mère $^{129}Te^-$ (32 jours) était sous forme tellurate. Ceci est réellement le résultat d'une réduction induite par les radiations. On a obtenu des résultats analogues dans la réaction inverse. Ceci et d'autres études, indiquent que l'échange de Te, s'il existe, est très lent. M. HAISSINSKY étudie ce problème actuellement et a obtenu des résultats préliminaires du même ordre.

Pr Broda. — M. CORYELL a présenté un bel ensemble de données importantes. Cependant, on peut craindre que leur interprétation ne soit pas facile. L'explication de rendements variant de 0 à 100 %, dans l'effet Szilard (recul γ) est assez difficile. La situation avec les noyaux émettant des rayons β est plus compliquée encore puisque l'énergie de désintégration est variable. Il semble que les produits de désintégration tendent à apparaître dans tous les états de valence chimiquement possibles dans le milieu donné. Il serait désirable d'entreprendre des essais bien définis de la manière suivante. Les composés des atomes radioactifs sont déposés en couches très minces et les conditions de décomposition de ces composés sont étudiées par l'application d'un champ électrique. Les rendements ainsi obtenus seraient comparés avec les rendements chimiques spécialement pour divers radio-sotopes du même élément. Il faudrait des sources assez fortes pour les essais de ce type.

Pr Coryell. — Mon collègue, Pr DAVIES, à l'Université de Chicago, a utilisé récemment la séparation du dérivé ^{80}Br, produit par transition isomérique dans les systèmes gazeux, à l'aide de champs électriques. Il me semble qu'il y aurait de grosses difficultés à vaincre pour utiliser la méthode suggérée par le Pr BRODA pour les produits de décroissance sur des couches très minces, mais ces études poursuivies avec succès devraient être très intructives.

M. Haissinsky. — Je désirerais faire d'abord deux remarques techniques. Pour la séparation tellurite/tellurate, j'ai établi, avec M. COTTIN, une méthode très simple et rapide qui donne des résultats satisfaisants. Il suffit d'amener la solution contenant le mélange des deux anions à pH voisin de 4 : seul TeO_2 précipite quantitativement, tandis que le tellurate reste en solution et on le précipite ensuite comme sel de Ba à pH voisin de 7.

Il me semble d'autre part, que l'utilisation de la méthode des « couches épaisses » que j'ai préconisée avec B. PULLMAN pour la mesure des activités dans les expériences des échanges, pourrait peut-être rendre les résultats un peu plus cohérents, également dans les études sur la répartition des valences (de même que dans les mesures des rendements dans l'effet Szilard et Chalmers).

Je ne songe nullement à essayer d'interpréter l'ensemble des données de M. CORYELL, si impressionnant et si riche en faits nouveaux. Je pense plutôt qu'il faudrait d'abord élargir encore ce domaine d'investigation et il me semble qu'on pourrait, par exemple, obtenir des renseignements précieux : 1) en opérant dans des milieux non aqueux ; 2) en examinant les effets de dilution et d'addition de substances inertes sur la « rétention » de la valence initiale.

Enfin, je rappelle que dès 1934, MORTENSEN et LEIGHTON (J. Amer. Chem. Soc. vol. 56, p. 2397) ont observé que RdD-tétraméthyle donne, après les deux désintégrations β successives, RdE-triméthyle et Po-biméthyle. L'énergie maximum des rayons β de RaE étant de 1,17 MeV, l'énergie de recul moyenne est ici de 75 Cal. (si l'on admet une distribution isotrope des émissions β et neutrino). Malgré cette énergie relativement élevée et malgré le changement de la valence, un grand nombre des atomes radioactifs est resté dans les molécules organo-métalliques.

Pr Paneth. — Peut être la formation de $Po\langle^{CH_3}_{CH_3}$ s'effectue-t-elle par des radicaux libres.

Pr Coryell. — Les suggestions techniques de M. Haissinsky sont tout à fait appropriées. La méthode de séparation des formes tellurite et tellurate est directe et satisfaisante. La méthode de mesure en couche épaisse de Haissinsky et Pullman est excellente et plus adéquate, il me semble, que celle des couches minces que nous utilisons habituellement. Dans quelques-uns des systèmes, tels que ^{132}Te 77 h. ou ^{132}I 2,4 h, il faudra cependant être attentif aux petites erreurs pouvant provenir d'une contribution variable des rayons γ dans le comptage.

Le travail de Mortensen et Leighton sur la rétention des groupes méthyle dans la désintégration β des filiations Pb-Bi-Po m'intéresse énormément. M. R. R. Edwards et moi-même projetons de reproduire ces études et de les étendre aux phases gazeuses en contrôlant soigneusement les conditions.

En ce qui concerne la remarque du Pr Paneth, il faut prendre soin de distinguer nettement entre le $Bi(CH_3)_3$ ou le $Po(CH_3)_2$ qui ont survécu à la désintégration β et les mêmes produits formés par la réaction des fragments de désintégration, c'est-à-dire par les radicaux libres résultant de la décomposition de l'entraîneur $Pb(CH_3)_4$ par les radiations. L'énergie moyenne de la désintégration β de ^{210}Bi est environ 0,4 MeV et l'absorption des rayons β dans la solution produira plus de 10.000 paires d'ions et le même nombre de radicaux CH_3. Il me semble que les réactions produites par une telle quantité de radicaux libres est la principale explication des résultats de Mortensen et Leighton.

Les résultats généraux de nos expériences suggèrent que la désintégration β entraîne une importante décomposition moléculaire. J'espère qu'une série d'expériences plus étendues et plus variées pourra être menée à bien pour établir les principes applicables et que des analyses théoriques plus détaillées de la question pourront être faites.

SUR LES IONS FORMÉS AU COURS DE LA RÉACTION $(n\gamma)$ DANS L'ARSÉNITE OU L'ARSÉNIATE DE SODIUM, ET DANS LE CACODYLATE DE SODIUM

par Pierre SÜE

Au cours de synthèses organiques réalisées avec du radioarsenic préparé par effet Szilard et Chalmers sur le cacodylate de sodium en solution (1) nous avions étudié les formes chimiques dans lesquelles ce radioélément peut être libéré dans la réaction $(n\gamma)$ effectuée sur des sels minéraux oxygénés de l'arsenic (ions ou sels solides). Ces recherches n'ayant pas été publiées nous avons pu depuis prendre connaissance des travaux effectués à l'étranger, pendant la guerre, sur le même sujet. Libby (2) en particulier a également examiné la nature des ions formés sur les sels oxygénés de l'arsenic. De ses essais il conclut qu'à l'état + 3 ou + 5 sur l'ion ou le cristal, l'activité reste à l'état + 3 ou + 5 (la rétention est complète et égale à 100). Il n'y aurait donc pas de changement de valence et pas d'effet Szilard possible. L'énergie de recul est cependant suffisante pour rompre la liaison puisqu'avec le cacodylate, d'Agostino (3) a montré le premier que l'effet Szilard est important.

Nos expériences sur l'arsénite ou l'arséniate de sodium en solution aqueuse ou solide conduisent à des résultats tout à fait différents et confirment sur l'arséniate les résultats obtenus par Daudel (4) qui a montré que, sur ce sel irradié puis dissous, environ 50 % de l'activité est entraînée avec des ions arsénite. Cette constatation a d'ailleurs permis à l'auteur de préparer du radioarsenic pour des synthèses : l'activité étant entraînée par un arsénite qui est précipité en trisulfure.

La méthode que nous avons employée pour isoler les deux ions formés dans l'irradiation est basée sur la précipitation, puis la séparation de leurs sels d'argent.

L'arsénite et l'arséniate sont séparés grâce à la différence de solubilité, dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque, de leurs sels d'argent. L'arséniate d'argent est moins soluble dans l'acide que l'arsénite, lui-même moins soluble dans l'ammoniaque que l'arséniate. La séparation d'un mélange d'environ 300 mg de chacun des deux sels peut être suivie en observant le changement de couleur du précipité : l'arsénite est jaune et l'arséniate brun rouge. Il est ainsi possible de mettre en évidence la présence de 0,5 % d'arséniate dans l'arsénite ; cependant la différence de coloration est assez difficile à observer s'il s'agit d'arsénite dans l'arséniate.

Nous avons préféré déterminer le volume de base et d'acide nécessaire pour dissoudre complètement l'un des sels, et ajouter au mélange la quantité de réactif ainsi déterminée. Dans ces conditions, l'arsénite séparé représente 92 à 95 % de l'arsénite primitif et l'arséniate 82 à 88 % de l'arséniate initial. La séparation n'est donc pas quantitative mais elle présente l'avantage, pour nos recherches, de donner des sels purs.

Contrôle de la séparation des ions arsenic tri et pentavalents. — Il importait, pour les séparations que nous avons effectuées par la suite, de connaître la sensibilité de la méthode, c'est-à-dire de savoir si l'arséniate d'argent précipité en présence d'arsénite de sodium et l'arsénite d'argent précipité en présence d'arséniate de sodium radioactif entraînaient de l'activité, et en quelle proportion ?

Tout d'abord les deux sels de sodium furent purifiés de la manière suivante :

L'arsénite de sodium (R. P. Poulenc) irradié est mis en solution en présence d'une quantité déterminée d'arséniate inactif puis les deux ions sont précipités par le nitrate d'argent. De l'ammoniaque est ajouté en quantité telle que tout l'arséniate d'argent se dissout *ainsi qu'une partie importante de l'arsénite.* L'arsénite d'argent résiduel est filtré et une seconde opération identique est effectuée. Un poids connu d'arsénite est alors transformé en sel de sodium. L'argent est séparé en chlorure par l'acide chlorhydrique et la solution est neutralisée par la soude.

Les mêmes opérations ont été faites su rl'arséniate en milieu acide nitrique.

A partir de ces deux solutions pures d'arsénite et d'arséniate de sodium radioactives, d'activité connue, nous avons observé que l'activité trouvée sur l'arséniate d'argent en présence d'arsénite de sodium est de 5 à 6 % de l'activité totale. L'activité dans l'arsénite d'argent précipité en présence d'arséniate de sodium radioactif est de 10, 2, 5 et 5,5 % de l'activité totale.

Ainsi donc, dans un cas comme dans l'autre, 5 % en moyenne de l'activité est entraînée par le sel étranger.

Ces faibles valeurs, bien dans les limites des erreurs sur les mesures de l'activité, confirment les expériences de Wilson et Dickinson ([5]) qui concluaient à la non échangeabilité des ions tri et pentavalents de l'arsenic. En même temps la pureté des sels est garantie et, de plus, les adsorptions dans les précipités sont négligeables.

Recherche des ions tri et pentavalents de l'arsenic formés dans l'irradiation. — 1° *De l'arsénite de sodium.* - En solution ou solide, ce sel est irradié une à deux heures avec des neutrons lents produits par le cyclotron du Collège de France. Après avoir ajouté les solutions d'arsénite et d'arséniate de sodium entraîneurs, les deux sels d'argent sont précipités en commençant tantôt par l'un tantôt par l'autre. Les mesures d'activités sont effectuées sur des échantillons pesés, et de même importance, des deux sels d'argent.

La masse utilisée est de 82 mg d'arsénite de sodium radioactif à laquelle on ajoute les quantités d'entraîneur suivantes : 82 mg AsO^2Na et 242 mg AsO^4Na^2H (soit environ l'équivalent de 100 mg d'arsenic pour chacun des sels).

Les séparations sont effectuées 45 minutes ou 72 heures après la fin de l'irradiation.

Les valeurs groupées dans le tableau I permettent de tirer la conclusion suivante :

Que la séparation soit effectuée sur la solution d'arsénite de sodium ou sur le sel solide irradié puis dissous, peu de temps après la fin de l'irradiation ou trois jours plus tard, 90 % *de l'activité est liée à l'arsénite.*

Étant donné, qu'en moyenne, une activité de 5 % est entraînée sur le sel étranger ainsi que nous l'avons vu précédemment, il ne faut pas déduire des 10 % trouvés sur l'arséniate la présence certaine de ces ions. Il reste néanmoins possible que l'irradiation d'arsénite pur de sodium conduise à la formation très faible d'ions arséniate.

2° *De l'arséniate de sodium.* — Les séparations sont

Tableau I

Sel utilisé Masse en mg	Temps entre fin irradiation et séparation	Mg de sels entraînés		$\frac{As^{III}}{As^{III} + As^{V}}$ %	$\frac{As^{V}}{As^{III} + As^{V}}$ %
		AsO^2Na	AsO^4Na^2H		
AsO^2Na solution					
82	45′	82	242	89	11
82	45′	82	242	87	13
82	72 h	82	242	88	12
82	72 h	82	242	86	14
AsO^2Na solide					
82	45′	82	242	90	10
82	45′	82	242	92	8
81	72 h	82	242	90	10
81	72 h	82	242	92	8
AsO^4Na^2H solution					
242	23 h	164	0	62	38
242	23 h	164	0	60	40
242	78 h	164	0	41	59
242	78 h	164	0	50	50
AsO^4Na^2H solide					
242	23 h	164	0	39	61
242	23 h	164	0	45	55
242	78 h	164	0	43	57
242	78 h	164	0	38	62

Tableau II

Sel utilisé Masse en mg	Temps entre fin irradiation et séparation	Mg de sels entraînés		$\frac{As^{III}}{As^{III} + As^{V}}$ %	$\frac{As^{V}}{As^{III} + As^{V}}$ %
		AsO^2Na	AsO^4Na^2H		
Cacodylate Na à froid					
500	5′	25,2	40,5	67	33
500	5′	25,2	40,5	71	29
400	1 h 30	29	41	50	50
400	2 h	29	41	51	49
1500	24 h	25,2	40,5	16	84
1500	24 h	25,2	40,5	14	86
4000	72 h	29	41	28	72
10000	95 h	25,2	40,5	21	79
Cacodylate Na à l'ébull.					
500	1 h	25,2	40,5	12	88
500	1 h	25,2	40,5	13	87
700	2 h	29	41	13	87
700	2 h	29	41	20	80
500	3 h 10	25,2	40,5	8	92
500	3 h 10	25,2	40,5	20	80
500	5 h	25,2	40,5	21	79
500	5 h	25,2	40,5	17	83
500	6 h 30	25,2	40,5	20	80
500	6 h 30	25,2	40,5	10	90

effectuées de la même manière sur un mélange comprenant 242 mg AsO^4Na^2H irradié (soit 97,5 mg As) et 164 mg AsO^2Na inactif (94,5 mg As). L'arsénite et l'arséniate d'argent étant précipités alternativement en premier.

Les valeurs du tableau I montrent que l'ion arséniate donne dans l'irradiation près de la moitié de l'arsenic radioactif sous forme d'ions arsénite.

Sur le sel solide, 23 heures ou 78 heures après la fin de l'irradiation la proportion d'ions trivalents qui ne s'est pas modifiée avec le temps est en moyenne de 40 %.

En solution, la quantité d'ions trivalents présente évolue dans le même temps de 60 à 45 %.

3° *Du cacodylate de sodium.* — L'extraction du radioarsenic produit dans la réaction ($n\gamma$) sur le cacodylate est effectuée soit avec des ions entraîneurs trivalents, soit avec des ions pentavalents.

A) *Ions arsénite.* — Une solution de cacodylate de sodium à 1000 gr/litre est irradiée aux neutrons et 10 cc dilués à 150 sont utilisés pour les essais. La quantité d'arsénite de sodium entraîneur ajoutée correspond à 25 ou 12,5 mg de As. La précipitation en sel d'argent est faite avec du nitrate d'argent ammoniacal. Trois autres précipitations sont effectuées en ajoutant les mêmes quantités d'entraîneur et en ramenant chaque fois la solution au pH initial soit 7,1. L'activité résiduelle est mesurée en évaporant 1 cm^3 de la solution (l'activité du sodium étant déduite). Dans deux essais elle est de 27 % de l'activité totale.

Les valeurs suivantes furent obtenues dans trois essais :

1re extraction %	2e	3e	4e	Activité totale extraite
55,2	8,4	5,9	4,1	
63,5	7,4	3,4	3,4	
50,5	6,5	2,2	2	
Moy. 56,5	7,4	3,8	3,2	71 %

La somme des activités : extraite et résiduelle soit 71 + 27 % = 98 % est tout à fait satisfaisante.

B) *Ions arséniate.* — Dans les mêmes conditions le cacodylate est extrait par 25 ou 12,5 mg As en arséniate de sodium.

La somme des activités extraite et résiduelle est encore très satisfaisante puisqu'elle est égale à 93 %

En conclusion : le même pourcentage moyen d'activité ~ 70 % est extrait soit par des ions arsénite soit par des ions arséniate.

1re extraction %	2e	3e	Activité totale extraite	Activité résiduelle
66,6	14,1	9		
54,5	5,1	3		18
53,5	5,2	3,6		26
Moy. 58	8	5	71	22

Proportion des ions tri et pentavalents d'arsenic formés dans le cacodylate. — Nous avons vu au début de ce texte que les ions purs, radioactifs, d'arsenic étaient bien entraînés sélectivement à quelques 5 % près par les ions inactifs de même nature.

Le curieux résultat que nous venons d'obtenir sur le cacodylate pouvait s'interpréter par la présence d'ions radioactifs tri ou pentavalents restant dans le cacodylate en quantité inférieure à 30 % et n'étant pas extraits par des ions penta ou trivalents. On pouvait aussi invoquer une évolution des ions dans le milieu.

Pour décider entre ces éventualités nous avons extrait le cacodylate par un mélange d'ions tri et pentavalents. Les sels d'argent étant séparés comme précédemment en commençant la précipitation tantôt par les arsénites, tantôt par les arséniates.

Les quantités de cacodylate utilisées dans chaque essai variaient de 0,5-1,5 à 10 gr et les entraîneurs ajoutés correspondaient à 14,5 mg As pour l'arsénite et 16,5 mg As pour l'arséniate de sodium (voir tableau II).

Tout de suite après la fin de l'irradiation le pourcentage moyen des ions actifs est le suivant : arsénite 69 %, arséniate 31 %. Le mélange évolue lentement à la température ordinaire et en 20 à 25 heures un équilibre est atteint correspondant à environ 20 % d'ions arsénite et 80 % d'ions arséniate. Cette oxydation des ions trivalents pouvant s'expliquer par l'alcalinité du milieu.

La somme de l'activité extraite avec ces deux ions vis-à-vis de l'activité initiale se trouvant dans le cacodylate est en moyenne de 85 % (*). Avec le temps ce pourcentage diminue légèrement jusqu'à 75 %. Il est vraisemblable qu'un peu de radioarsenic pénètre lentement dans la molécule de cacodylate par échange.

Les mêmes essais ont été effectués à l'ébullition. Après une heure les quantités d'ions tri et pentava-

(*) Cette valeur un peu supérieure à celle trouvée précédemment sur le cacodylate s'explique très probablement par le fait que les quantités d'entraîneurs utilisées sont importantes.

lents sont respectivement de 15,5 et 84 % soit sensiblement les mêmes valeurs que précédemment. Après 6 h. 30 de chauffage ces chiffres ne sont pas modifiés. Le pourcentage : rapport de l'activité extraite pour les deux ions à l'activité initiale dans le cacodylate, est en moyenne de 80 % ; il est donc bien comparable au précédent. Les 5 % supplémentaires pouvant être dus à une légère décomposition du cacodylate à l'ébullition.

Les courbes ci-contre schématisent les résultats exposés ci-dessus.

invoquées pour expliquer ce phénomène n'ont pas encore pu être vérifiées.

D'un autre point de vue, la comparaison des valeurs trouvées sur le sel ou sur la solution semble montrer que les deux ions radioactifs sont directement formés dans le cristal lors de l'irradiation. Pour l'arséniate, les valeurs en ions trivalents sont voisines (40 % sur le cristal et 60 % en solution) : la différence pouvant s'expliquer par une intervention du milieu aqueux. Cette conception invoquée également par Aten (6) serait à rapprocher d'expériences sur

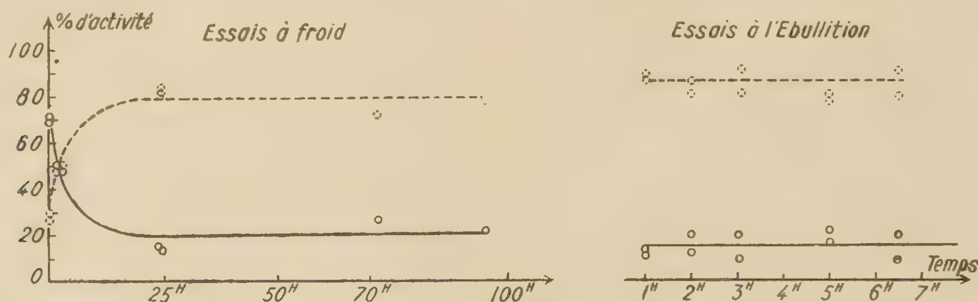


Fig. 1.

Conclusions. — L'activité de l'*arsénite de sodium* solide irradié puis dissous, est entraînée presque entièrement (90 %) avec des ions arsénite. Les 10 % résiduels trouvés sur les ions arséniates ne permettent pas d'invoquer avec certitude la formation de ces ions dans l'irradiation.

La solution aqueuse d'arsénite, irradiée directement, conduit aux mêmes conclusions.

L'intervalle de temps écoulé entre la fin de l'irradiation et les séparations (45 minutes ou 72 heures) n'influe pas sur ce pourcentage fixe de 90 %.

Avec l'*arséniate* l'activité est entraînée avec des ions tri et pentavalents.

Sur le sel solide irradié 40 % de l'activité se trouve en arsénite et 60 % en arséniate.

La solution aqueuse irradiée directement donne des valeurs légèrement différentes : 60 et 40 % pour les ions trivalents selon que le temps écoulé entre la fin de l'irradiation et la séparation a été de 23 heures ou de 78 heures.

Ainsi donc : l'arsénite ne semble pas donner de façon appréciable d'ions de valence plus élevée. Par contre, sur l'arséniate, il y a formation de 40 % d'ions à la valence inférieure. Ce phénomène du recul de la valence lors de l'irradiation ($n\gamma$) est général et il a été signalé par plusieurs auteurs (Libby (2), Daudel (4)) sur divers sels, chlorates, bromates, iodates, sélinite, séléniate, tellurates. Les diverses hypothèses

le radiocarbone ^{11}C où nous pensons (7) que le carbone existe à l'état de gaz carbonique dans le B^2O^3 irradié.

Que le *cacodylate* soit extrait par un arsénite ou par un arséniate, 70 % de l'activité totale est séparée.

Si la séparation est effectuée avec le mélange des deux ions, il se produit dans ce milieu alcalin une oxydation très rapide à froid. Cinq minutes après la fin de l'irradiation il y a 70 % de l'activité sur l'arsénite. Cette quantité tombe à 50 % en 1 h. 1/2 à 2 heures puis se stabilise quelques heures après à 20 %. Le complément à 100 de l'activité se retrouve à chaque moment sur les ions pentavalents. Le recul de la valence est ici plus important encore que sur l'arséniate.

A l'ébullition ces valeurs limites sont atteintes très rapidement en moins d'une heure.

Les extractions avec un seul ion, opérations répétées 3 ou 4 fois, s'étalaient dans la zone où l'on a la même quantité des deux ions et c'est pourquoi nos résultats sont identiques (70 % d'extrait) quelle que soit la valence de l'entraîneur.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Süe. — *J. Chim. Phys.*, 40, 17, 1943.
(2) Libby. — *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1930-43, 1940.
(3) D'Agostino et al. — *Gazz. Chim. Ital.*, 65, 1071 (1935).

(4) DAUDEL. — *C. R.*, 214, 545-7, 1942.
(5) WILSON, DICKINSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 1358, 1937.
(6) ATEN. — *Phys. Rev.*, 71, 641, 1947.
(7) CAILLAT et SÜE. — *Bull. Soc. Chim.*, 5, t. **14**, p. 687, 1947.

DISCUSSION

M. Daudel. — Les résultats de M. SÜE concernant l'effet SZILARD des arséniates et arsénites viennent confirmer et préciser certains des résultats que nous avions obtenus (C. R. **214**, 545, 1942 et Thèse 1944).

Cherchant à mettre en évidence un effet SZILARD sur l'arséniate et sur l'arsénite de sodium, et s'il se formait des ions plus ou moins oxydés que l'ion de départ, nous avions observé que, dans le cas de l'arséniate, environ 50 % de l'activité suit l'arsénite et que, dans le cas de l'arsénite, on n'obtient pratiquement pas d'effet SZILARD, c'est-à-dire qu'une quantité faible ou nulle d'ions arséniate se trouve formée.

Nous avons, de plus, observé que de façon générale lorsque l'on soumet à l'effet SZILARD un ion complexe contenant un élément à sa valence supérieure, il subit une variation de valence, qui est d'autant plus forte que l'élément est plus électronégatif.

Nous avions interprété ces faits en admettant que, lors de l'effet SZILARD, l'atome perturbé doit sortir de l'ion complexe sous une forme qui correspond à sa valence supérieure et qu'il évolue ensuite conformément à ses tendances au sein du milieu ambiant.

Les conclusions du P[r] CORYELL dans un domaine voisin de celui de l'effet SZILARD semblent être en parfait accord avec ce point de vue.

M. Haïssinsky. — Les résultats signalés par M. DAUDEL sur la nature des produits formés dans les réactions de SZILARD, pourraient s'expliquer simplement par la stabilité relative des divers degrés de valence des éléments considérés dans les milieux donnés. On ne voit pas cependant pourquoi SbO_4^{---}, contrairement à AsO_4^{---}, ne donne pas d'effet SZILARD.

SUR LES RÉACTIONS CHIMIQUES PRODUITES LORS DES RÉACTIONS NUCLÉAIRES QUI NE CHANGENT PAS LA NATURE DES ATOMES

Pascaline DAUDEL, Raymond DAUDEL, Serge MAY,
Roland MUXART et Odilon CHALVET

Introduction. — Le but de cette communication est surtout d'insister sur l'importance des réactions chimiques qui peuvent se produire lors des réactions nucléaires qui ne changent pas la nature des atomes — quand on utilise la méthode des radioindicateurs. Nous verrons notamment que certaines réactions d'échange qui ne se font pas normalement semblent pouvoir se produire au cours d'une isomérisation nucléaire. De tels effets pourraient donc conduire à des interprétations inexactes si l'on ne prenait pas les précautions nécessaires.

Afin de présenter une mise au point sommaire concernant ces questions, nous passerons en revue rapidement et successivement les questions suivantes :

a) radio micro synthèses directes ;

b) radio micro synthèses d'isomérie ;

c) réactions d'échange d'isomérie.

Nous désignons sous le nom de radio micro synthèses directes celles qui prennent naissance au cours des réactions (n, γ). Nous qualifions de radio micro synthèses d'isomérie celles provoquées par une isomérisation nucléaire et enfin réactions d'échange d'isomérie celles qui ont lieu dans les mêmes conditions.

Radio micro synthèses. — Lorsqu'une réaction n, γ se produit dans le noyau d'une molécule, l'énergie communiquée à ce noyau par effet de recul est donnée par la bien classique formule :

$$E_r = 536 \quad E_\gamma^2/M$$

E_r = énergie de recul en électrons volts —, $E\gamma$ = énergie du photon en M e v, M = masse du noyau en unités nucléaires.

Cette énergie est le plus souvent très suffisante pour rompre les liaisons chimiques qui ont des énergies de l'ordre du volt.

L'atome, siège de la réaction nucléaire, quitte alors molécule avec une énergie cinétique généralement forte. Il rebondira alors contre les molécules avoisinantes en se ralentissant jusqu'à ce que son énergie atteigne l'ordre de grandeur de celle des énergies des liaisons chimiques. Au cours de ces chocs quasi élastiques, l'atome considéré ne possède généralement pas assez d'énergie pour s'ioniser de façon notable et conserve donc le caractère d'un atome ou d'un ion faiblement chargé.

Lorsque l'énergie cinétique dudit atome est devenue voisine de l'énergie des liaisons chimiques (ce qui peut advenir très vite dans le cas d'un atome lourd), il peut perdre soudainement toute son énergie cinétique par choc contre un atome ayant une masse voisine de la sienne. Soit AR la molécule dans laquelle a lieu la réaction n, γ (A étant l'atome activable, R un radical quelconque), on a d'abord :



$$AR + n \rightarrow \overset{*}{A} \text{ (radioactif et accéléré)} + \gamma + R.$$

Supposons qu'après un ralentissement suffisant (s'il y a lieu) l'atome A* rencontre une molécule BR′, B ayant une masse semblable ou supérieure à A*, on pourra observer la réaction :



$$\overset{*}{A} + BR' \rightarrow \overset{*}{A}R' + B.$$

Un cas particulier de molécule BR′ est une autre molécule AR elle-même. On a alors :



$$\overset{*}{A} + AR \rightarrow \overset{*}{A}R + A$$

c'est-à-dire que la molécule mère siège de l'effet Szie lard se trouve finalement reconstituée sous une formradioactive. On a globalement :



$$\overset{*}{A}R + n \rightarrow \overset{*}{A} + \gamma + R$$



$$\overset{*}{A} + AR \rightarrow \overset{*}{A}R + A.$$

C'est ainsi qu'on explique le phénomène dit de rétention (1) c'est-à-dire le fait qu'il est impossible d'extraire toute l'activité produite par l'effet Szilard et Chalmers dans une substance donnée.

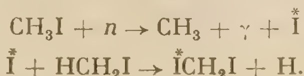
Remarquons que l'action de l'atome A sur une molécule CR'' peut aussi avoir lieu même si l'atome C est plus léger que A. La probabilité de ce phénomène est seulement plus faible. On a alors :



$$\overset{*}{A} + CR'' \rightarrow \overset{*}{A}R'' + C.$$

Ce phénomène peut aussi se produire sur une autre molécule AR par choc contre un atome autre que A.

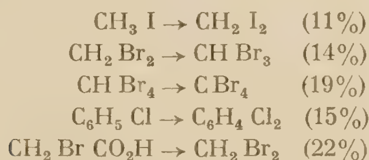
Dans le cas de l'iodure de méthyle, par exemple, on obtiendra ainsi la réaction suivante :



$$CH_3I + n \rightarrow CH_3 + \gamma + \overset{*}{I}$$
$$\overset{*}{I} + HCH_2I \rightarrow \overset{*}{I}CH_2I + H.$$

Nous croyons que c'est GLUECKAUF et FAY ([2]) dans le Laboratoire de Pr. Paneth qui ont les premiers observé ce phénomène.

Le tableau suivant rappelle les principaux résultats obtenus, alors :

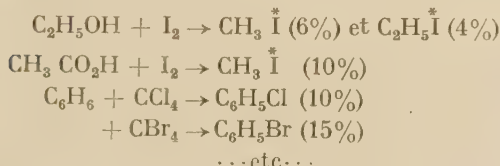


$$CH_3\,I \rightarrow CH_2\,I_2 \quad (11\%)$$
$$CH_2\,Br_2 \rightarrow CH\,Br_3 \quad (14\%)$$
$$CH\,Br_4 \rightarrow C\,Br_4 \quad (19\%)$$
$$C_6H_5\,Cl \rightarrow C_6H_4\,Cl_2 \quad (15\%)$$
$$CH_2\,Br\,CO_2H \rightarrow CH_2\,Br_2 \quad (22\%)$$

C'est là évidemment un procédé très commode pour préparer des substances organiques radioactives.

On peut aussi provoquer la réaction de l'atome $\overset{*}{A}$ radioactif et accéléré sur une autre matière que la substance mère.

Ainsi, si on soumet aux neutrons les mélanges suivants, on obtient les molécules radioactives ci-aprè désignées :



$$C_2H_5OH + I_2 \rightarrow CH_3\,\overset{*}{I}\ (6\%) \text{ et } C_2H_5\overset{*}{I}\ (4\%)$$
$$CH_3\,CO_2H + I_2 \rightarrow CH_3\,\overset{*}{I} \quad (10\%)$$
$$C_6H_6 + CCl_4 \rightarrow C_6H_5Cl\ (10\%)$$
$$+ CBr_4 \rightarrow C_6H_5Br\ (15\%)$$

···etc···

Le cas de l'iode se prête à une technique particulièrement agréable.

Alors qu'ordinairement l'iode ne réagit pas sur les hydrocarbures usuels, tels que le pentane ([3]), l'heptane, l'hexane ([4]), etc..., on peut obtenir des iodures de pentyle, d'hexyle, heptyle, etc... en soumettant une solution d'iode dans ces divers carbures aux neutrons.

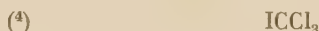
Après réaction, l'excès d'iode ([3]) est retiré par lavage avec une solution d'hyposulfite de sodium, puis avec une large proportion d'eau. L'iodure d'alcoyle formé reste dans l'hydrocarbure de base.

On peut concentrer cet iodure d'alcoyle par la méthode de la goutte, c'est-à-dire que si l'on distille l'hydrocarbure, l'iodure d'alcoyle reste dans les queues.

On peut aussi extraire l'iode ([4]) resté dans l'hydrocarbure sous forme organique, en traitant celui-ci par une trace d'iodure de butyle servant d'entraîneur, de l'acide nitrique, du nitrate d'argent en solution à 20 % puis un peu d'eau après agitation.

On obtient ainsi un peu d'iodure d'argent, donc l'activité spécifique est beaucoup plus grande que celle de l'iode libre. C'est un exemple de concentration de radioélément par effet Szilard inverse.

Il semble que, pareillement, quand on traite un mélange d'iode et de tétrachlorure de carbone par les neutrons, on obtienne la molécule radioactive :



([4]) $$ICCl_3$$

MM. SÜE et MELANDER ([5]) ont provoqué récemment une radio microsynthèse de ce type en soumettant aux neutrons un mélange de bromure d'ammonium et de phénol. Ils ont obtenu la fixation du brome sur le phénol alors qu'il n'y a pas ordinairement de réaction entre les ions bromure et le phénol.

L'interprétation de toutes ces réactions est simple. Il suffit de tenir compte du fait que l'atome radioactif est libéré sous une forme libre d'une part, accéléré d'autre part. Étant libre, il peut donner lieu à des réactions chimiques qu'il ne donnerait pas sous sa forme moléculaire.

Étant, par ailleurs, souvent très rapide, il peut franchir des barrières de potentiel qu'il aurait une bien faible chance de surmonter dans son état normal.

Enfin, il peut changer de nature chimique avant de réagir. SÜE et MELANDER admettent la possibilité pour l'ion Br^- de devenir atome de brome neutre pendant ou après la réaction nucléaire.

Radio micro synthèses d'isomérie. — Les radio micro synthèses que l'on peut provoquer par isomérie ont une origine vraisemblablement assez différente.

La différence d'énergie qui sépare deux noyaux isomères est en effet, en général, extrêmement faible. De sorte que le recul qui accompagne l'émission du photon d'isomérie est généralement insuffisant pour rompre une liaison chimique.

Heureusement, la faiblesse de cette énergie de transition entraîne une forte probabilité de conversion interne, encore augmentée par le caractère élevé de l'ordre multipolaire d'une émission photonique à période détectable.

Au total, un grand nombre d'isomérisations s'effectuent avec éjection des électrons K ou L périphériques de l'atome.

La disparition de ces électrons de conversion interne a deux répercussions importantes.

1° Après le départ d'un électron K, par exemple, un électron L peut venir prendre la place de l'électron K et un électron M peut venir combler le trou ainsi formé dans la couche L par le départ de l'électron L considéré. Chacune de ces transitions peut s'accompagner d'émissions de rayons X et, de proche en proche, le départ de l'électron K se traduit par la disparition d'un des électrons de valence.

2° Après le départ d'un électron K un électron L peut très bien venir prendre sa place mais au lieu d'émettre un photon X provoquer l'éjection d'un autre électron. C'est l'effet Auger.

La conséquence de ces deux phénomènes est finalement la perte par l'atome siège de la réaction nucléaire d'un ou plusieurs électrons de valence.

De Vault et Libby [6] admettent, par exemple, que les phénomènes accompagnant l'isomérisation du brome 4,4 heure et le brome 18 minutes sont les suivants :

La conversion est à peu près totale
- 15 % des conversions entraînent la disparition de tous les électrons de valence.
- 60 % la disparition de 4 ou plus des électrons de valence.
- 10 % la disparition de 2 électrons de valence.
- 2 % celle d'un seul électron.

L'apparition de cette forte charge positive au moment de l'isomérisation du brome peut suffire à expliquer la rupture de la molécule qui le contient. On aura par exemple :



$$C_2H_5Br \rightarrow 4e + C_2H_5^{+} + Br^{+3}$$

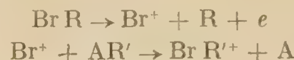
Cependant, il nous semble aussi possible d'expliquer la rupture selon un autre processus.

Lors du départ d'un des électrons K, il se forme une molécule ionisée excitée. On pourrait peut-être aussi penser qu'une partie de cette énergie d'excitation peut être transformée directement en une dissociation exothermique conduisant au départ d'un atome de brome accéléré.

Il n'est pas aisé de savoir lequel de ces 2 facteurs existe ou, s'ils existent simultanément, la part due à chacun d'entre eux dans les phénomènes auxquels ils conduisent.

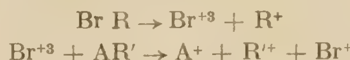
Quoi qu'il en soit, il est bien connu que l'isomérisation du brome entraîne la rupture des molécules qui le contiennent.

Si on met au contact d'une molécule BrR contenant du brome en cours d'isomérisation, une autre molécule AR′, on peut observer une radio micro synthèse du type suivant :



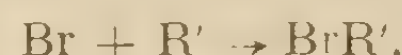
$$Br\,R \rightarrow Br^{+} + R + e$$
$$Br^{+} + AR' \rightarrow Br\,R'^{+} + A$$

Si l'on admet que le brome est accéléré selon l'un des processus ci-dessus décrit, l'interprétation de ce phénomène est la même que dans le cas des micro synthèses directes. Si l'on admet uniquement l'effet dû à l'apparition d'une forte charge, on admettra la suite des réactions suivantes :



$$Br\,R \rightarrow Br^{+3} + R^{+}$$
$$Br^{+3} + AR' \rightarrow A^{+} + R'^{+} + Br^{+}$$

puis Br'^{+} et R^{+} perdent leur charge positive en absorbant des électrons à des molécules avoisinantes et se recombinent :



$$Br + R' \rightarrow BrR'.$$

Ce mécanisme paraît en fait plus complexe que celui qui admet l'intervention d'une accélération de l'atome. En fait il n'en est rien. Car au processus de décharge des groupes Br'^{+} et R^{+} contre des molécules voisines dans le cas du mécanisme « par charge » correspond le ralentissement nécessaire des groupes Br et R contre des molécules voisines dans le mécanisme par « accélération ».

C'est-à-dire que l'on doit faire appel dans les deux mécanismes à des réactions très semblables qui sont les suivantes :

Mécanisme par accélération	Mécanisme par charge
1° RBr → R^{+} + Br (accéléré) + e	1° RBr → R^{+} + Br^{+4} + $5e$
2° Br (accéléré) + AR′ → A (accéléré) + R′ (accéléré) + Br (accéléré)	2° Br^{+4} + AR′ → A^{+} + R'^{+2} + Br^{+}
3° R′ (accéléré) + V (molécule voisine) → R′ (ralenti) + V (accéléré) Br (accéléré) + V (molécule voisine) → Br (ralenti) + V (accéléré)	3° R'^{+2} + V (molécule voisine) → R′ + V^{+2} Br^{+} + V (molécule voisine) → Br + V^{+}
4° R′ (ralenti) + Br (ralenti) → R′Br	4° R′ + Br → R′Br

Autrement dit dans les deux cas si l'on raréfie les molécules voisines (en utilisant des gaz au lieu de liquides) on gênera fortement la réalisation de la réaction de radio micro synthèse et le résultat de cette expérience ne peut en rien aider dans la distinction des mécanismes.

Une chose semble certaine, c'est l'induction de la charge positive par l'effet Auger. Mais l'activation des fragments de brome par accélération semble

possible et des expériences et des calculs semblent nécessaires pour déterminer l'importance relative de ces deux facteurs.

Quoi qu'il en soit on peut donner divers exemples de micro synthèses d'isomérie.

L'action du brome sur le tétrachlorure de carbone (7) est l'une des plus anciennement connues. On a globalement sans doute :



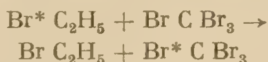
$$Br_2 + C\,Cl_4 \rightarrow Br\,C\,Cl_3 + Cl$$

On peut obtenir un effet du même ordre entre le bromure de naphtyle et le benzène (8). On obtient du bromobenzène :



$$Br\,C_{10}H_{13} + C_6H_6 \rightarrow Br\,C_6H_5 + C_{10}H_{13} + H$$

Sur les réactions d'échange d'isomérie. — Mais étant donnée la nature de notre colloque, nous voudrions surtout insister sur les cas des réactions d'échange isotopiques dues à des phénomènes d'isomérisation. Nous donnerons l'exemple suivant (8) :



$$Br^*\,C_2H_5 + Br\,C\,Br_3 \rightarrow Br\,C_2H_5 + Br^*\,C\,Br_3$$

L'expérience qui semble pouvoir être symbolisée ainsi est la suivante :

Le radiobrome est préparé par effet Szilard à partir du bromure d'éthyle. Il est ensuite transformé en bromure d'éthyle afin d'être assuré de sa pureté et d'être à l'abri de tout dérivé parasite qui pourrait se former lors de l'irradiation au cyclotron.

(1 litre de bromure d'éthyle est soumis au cyclotron et lavé par 10 cm³ d'eau contenant 100 mgr. de bromure de potassium. On décante et fait cristalliser le bromure de potassium. Ce bromure de potassium est mélangé avec 5 gr. de bromure de potassium inactif. Par ailleurs, on traite rapidement 5,5 cm³ d'alcool à 95° par 5,5 cm³ d'acide sulfurique concentré en refroidissant et en agitant. On ajoute 4 cm³ d'eau glacée et le bromure de potassium. On distille, lave le bromure distillé avec de l'eau, une solution de carbonate de soude sèche sur carbonate de calcium puis rectifie).

Le bromure de carbone est préparé par une méthode classique.

(On dissout 1 cm³ d'acétone dans 1 litre d'eau. On ajoute une solution contenant 35 cm³ de soude en pastille et le complément à 150 cm³ d'eau puis 5 cm³ de brome.

On agite vigoureusement jusqu'à disparition du brome et laisse reposer deux heures. Le bromure de carbone forme un dépôt blanc. On le lave à l'eau et le fait recristalliser dans l'alcool).

Ayant obtenu d'une part le bromure d'éthyle radioactif et d'autre part le bromure de carbone inactif, on dissout ce dernier dans le premier et on laisse en contact deux heures.

Après ce temps réservé à l'échange, on procède à la séparation.

Il suffit pour cela d'évacuer le bromure d'éthyle en soumettant le mélange à un jet d'air comprimé. On fait ensuite recristalliser le bromure de carbone dans l'alcool où les dits bromures d'éthyle sont très solubles. Puis on redissout encore le bromure de carbone dans l'alcool d'où on le précipite en traitant la solution obtenue par une solution dans l'eau de bromure de potassium (2 gr.), pour le débarrasser des atomes libres de brome ou des ions bromure provenant de l'effet Szilard d'isomérie et qu'il a pu adsorber.

On le lave ensuite sur filtre et on suit son activité en la comparant à celle d'un étalon de radiobromure d'éthyle.

On a ainsi obtenu environ 20 % de l'activité du brome 18 minutes formé sur le bromure de carbone.

Il semble donc qu'on puisse conclure que 20 % des atomes de brome libéré par isomérisation ont pénétré dans les molécules de bromure de carbone.

L'interprétation que l'on peut donner à cette expérience dans l'état actuel de nos connaissances semble la suivante :

Les différents phénomènes qui accompagnent l'isomérisation nucléaire libère le brome radioactif sous une forme d'ion sûrement positif et sans doute accéléré.

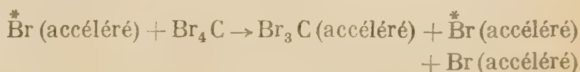
Il y a une certaine probabilité pour que cet ion brome rencontre une molécule de bromure de carbone avant d'avoir perdu sa charge ou sa vitesse.

On pourra donc voir se produire l'une des réactions :



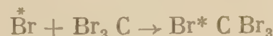
$$\overset{*}{Br}{}^{+4} + Br_4\,C \rightarrow Br_3\,C^{+2} + \overset{*}{Br}{}^{+} + Br^{+}$$

ou



$$\overset{*}{Br}\,(\text{accéléré}) + Br_4\,C \rightarrow Br_3\,C\,(\text{accéléré}) + \overset{*}{Br}\,(\text{accéléré}) + Br\,(\text{accéléré})$$

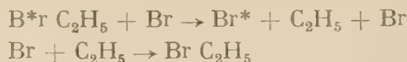
Puis si l'ion $\overset{*}{Br}{}^{+}$ et l'ion $\overset{*}{Br}C_3{}^{+2}$ ont le temps de se décharger par choc contre des molécules voisines avant de s'éloigner ou si les particules accélérées $\overset{*}{Br}$ et Br^3C ont le temps de se ralentir dans les mêmes conditions, il peut se faire la réaction :



$$\overset{*}{Br} + Br_3\,C \rightarrow Br^*\,C\,Br_3$$

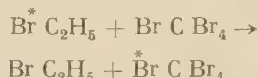
Remarquons qu'un atome de brome inactif est formé qui pourra rencontrer une molécule de bromure

d'éthyle active et donner dans les mêmes conditions :



$$B^*r\ C_2H_5 + Br \rightarrow Br^* + C_2H_5 + Br$$
$$Br + C_2H_5 \rightarrow Br\ C_2H_5$$

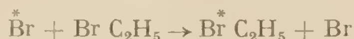
Au total, on peut bien globalement écrire :



$$\overset{*}{Br}\ C_2H_5 + Br\ C\ Br_4 \rightarrow$$
$$Br\ C_2H_5 + \overset{*}{Br}\ C\ Br_4$$

qui est l'équation typique d'une réaction d'échange isotopique. Mais ici cette réaction d'échange est due à l'effet d'isomérisation. Elle n'a pas lieu entre des isomères ordinaires (sans quoi on retrouverait la période 4,4 h. sur le bromure de carbone ce qui n'est pas).

On comprend aisément que le rendement de cette réaction d'échange ne puisse être 100 %. Certains des atomes formés peuvent être déchargés ou ralentis avant d'avoir eu l'occasion de réagir. D'autres peuvent reformer du bromure d'éthyle :



$$\overset{*}{Br} + Br\ C_2H_5 \rightarrow \overset{*}{Br}\ C_2H_5 + Br$$

D'autres enfin peuvent former du dibromure d'éthylène.



$$Br^* + Br\ C_2H_5 \rightarrow Br^*\ C_2H_4\ Br + H$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) A ce sujet, on verra avec intérêt : Libby (W. F.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2523-2534.

(2) *J. Chem. Soc.*, p. 384, 1936.

(3) Allen et Reid. — *Physical Review*, 1946, **69**, 530.

(4) P. Daudel, R. Muxart et O. Chalvet. — Travaux non publiés.

(5) Süe et Melander. — *C. R.*, **225**, 413.

(6) De Vault et Libby. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3216.

(7) Willard et Wisconsin. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 256.

(8) P. Daudel, R. Daudel, S. May. — Travaux non publiés.

DISCUSSION

Dr Glueckauf. — Il m'est agréable de constater que mes vieilles expériences sur la radio-synthèse sont de nouveau utilisées après 12 ans. J'ai réalisé récemment l'expérience suivante :

Le bromure d'acétyle (CH_3COOBr) a été irradié avec des neutrons de la pile de Harwell. On a ajouté une goutte de CH_3Br et on a fait passer un courant d'air, purifié sur CaO, à travers le liquide. En condensant ensuite le bromure de méthyle par l'air liquide, nous avons recueilli presque un millicurie de CH_3Br^* pur, utile pour expériences biologiques.

M. Magat. — M. Landler et moi-même étudions actuellement la polymérisation du styrolène, induite par des neutrons lents, On sait que cette polymérisation ne peut être induite par des ions, mais qu'elle est catalysée par des radicaux libres. Une polymérisation peut être initiée, entre autres, par les radicaux et les atomes du brome et de l'hydrogène produits par l'effet Szilard. Nous avons donc étudié la polymérisation induite par des neutrons lents produits dans le cyclotron du Collège de France, dans le styrolène pur (Effet Szilard de l'hydrogène) et dans des mélanges styrolène-bromure d'éthyle, de concentration variable (effet Szilard de l'hydrogène et du brome). Le travail n'en est qu'à son début, mais nous croyons pouvoir déjà en tirer quelques conclusions.

1° Le polymère produit dans les mélanges styrolène-brome est radioactif avec une période de 33,6 heures, qui est celle du brome. Les atomes de brome sont donc capables d'initier la polymérisation. La quantité relative de brome radioactif « non combinée », présente dans la solution, est très faible.

2° Il est possible de calculer à partir de l'activité du polymère, de l'intensité et de la durée de l'irradiation, la quantité de radicaux libres et d'atomes Br et H formés par l'effet Szilard. Ce nombre est en bon accord avec celui que l'on peut déduire à partir des caractéristiques du cyclotron et de la géométrie du dispositif expérimental.

On connaît, d'autre part, la longueur moyenne des chaînes et le nombre de fois qu'il y a « transfert » d'activation, c'est-à-dire arrêt de croissance d'une chaîne par stabilisation avec création d'un nouveau radical libre, initiant une nouvelle chaîne, selon le schéma :



$$(1) \qquad M_n + XR \rightarrow M_nX + R.$$

Ceci nous permet d'évaluer le nombre de centres initiateurs nécessaires pour expliquer la formation de la quantité de polymère obtenue. Ce nombre est 100 à 1000 fois plus grand que le nombre de centres initiateurs créés par l'effet Szilard.

Ces centres secondaires peuvent être produits :

a) par les γ de capture ;

b) par les γ et β émis au cours de la désintégration du Br ;

c) par collision des atomes H et Br de grande énergie cinétique avec les molécules, produisant une dissociation de ces dernières ;

d) par les neutrons rapides toujours présents ;

e) par les rayons γ du cyclotron.

3° Il est possible de représenter la polymérisation en fonction de la composition du mélange à l'aide d'une formule :

$$(2) \qquad P = (K_H \Sigma_H + K_{Br}\ \Sigma_{Br})\ (S)^2$$

où Σ_H, Σ_{Br} = les sections efficaces de capture de neutrons lents de l'ensemble des atomes H et Br présents, (S) = la concentration du styrolène, K_H, K_{Br} sont les constantes impliquant la vitesse de réaction, le temps, le nombre de centres initiateurs secondaires pouvant être produits par les atomes H et Br respectivement etc....

Le rapport :

$$\frac{K_{Br}}{K_H} \ (\simeq 2 \text{ dans notre cas}),$$

par contre, ne doit dépendre que de la capacité relative des atomes Br et H de produire des centres secondaires. Il doit être indépendant (les dimensions des récipients étant les mêmes) de la dose du rayonnement. Cette conclusion n'a pas encore été vérifiée expérimentalement.

Toutefois, le fait même de la possibilité de représenter les résultats à l'aide de la formule (2) permet, à notre avis, de conclure que la contribution des mécanismes (*d*) et (*e*) à la production des centres secondaires est peu importante.

4° Les effets *a*, *b*, *c*, peuvent être séparés de la manière suivante : on peut déterminer la production de polymères due à l'absorption de rayons γ en initiant la polymérisation par des rayons d'une source d'intensité connue et celle due aux rayons

β, soit en bombardant le monomère par des électrons rapides produits par un tube accélérateur d'électrons, soit en introduisant dans le monomère la quantité correspondante d'atomes de Br radioactifs, activés en l'absence du monomère. Enfin, en variant le diamètre du récipient et en extrapolant on peut, soit éliminer complètement l'effet des rayonnements relativement pénétrants (γ et β) (récipient infiniment étroit), en isolant ainsi le mécanisme (*c*), soit, au contraire, donner au rayonnement pénétrant le maximum d'efficacité (récipient très grand).

Toutes ces vérifications sont en cours.

M. Haissinsky. — Il serait intéressant d'étudier « l'échange » inverse $CBr^*_4 + C_2H_5Br$, puisqu'il ne s'agit pas en réalité d'un vrai échange et rien ne permet d'affirmer, *à priori*, qu'il serait reversible.

M. Daudel. — Il me paraît vraisemblable que la réaction inverse doit être plus complexe. En plus de l'échange :



$$CBr^*_4 + C_2H_5Br \rightarrow C_2H_5Br^* + CBr_4$$

il est probable qu'il se forme : $C_2H_4Br_2$.

Cette condition rend l'étude assez délicate mais, évidemment, ne s'oppose pas à ce qu'elle soit envisagée.

COMPORTEMENT DE CERTAINS COMPLEXES PARFAITS DU COBALT DANS L'EFFET SZILARD ET DANS L'ÉCHANGE

par P. SÜE et G. KAYAS

Pour préparer un métal radioactif par une réaction (n, γ) on s'adresse généralement à des composés organométalliques, non polaires. Pour de nombreux métaux ces composés sont rares ou difficiles à préparer à l'état stable ; par contre il existe divers complexes parfaits du type de WERNER, qui présentent un grand intérêt, puisqu'ils permettent de concentrer l'isotope actif.

Alors que souvent l'atome éjecté de la molécule par recul peut s'échanger ultérieurement avec son isotope inactif, on peut penser qu'avec les complexes parfaits il ne doit pas y avoir d'échange appréciable, étant donnée la situation particulière de l'atome central, toujours plus ou moins couvert par des groupements moléculaires assez nombreux et gros, formant autour de lui un écran de protection contre toute pénétration de l'extérieur. STEIGMAN [1] a en effet montré indirectement que sur certains complexes de cobalt, iridium, platine, etc... il y avait peu ou presque pas d'échange.

En plus de cette condition très favorable à l'effet Szilard-Chalmers il semble qu'il faille tenir compte de deux autres facteurs : le volume des groupements coordinés et la structure de l'ion complexe.

Il n'est pas possible actuellement d'estimer l'influence respective de chacun de ces facteurs, mais on peut en connaître l'effet global. En effet on peut supposer que dans un même type de complexes l'atome central sortira d'autant plus facilement de la molécule que l'encombrement offert par les groupements voisins sera plus petit. Par contre si ces groupements sont volumineux et lourds leur structure deviendra plus ramifiée et la probabilité de sortie de l'atome central se trouverait peut-être diminuée.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons comparé les pourcentages de cobalt radioactif extraits par effet Szilard-Chalmers, sur les trois complexes du cobalt ci-dessous.

	Sel	Formule chimique	Poids moléculaire	Poids moléculaire des groupements coordinés	Remarques
I	Nitrate de cobaltihexamine	$Co(NH^3)^6(NO^3)^3$	346,9	102	
II	Nitrate de cobaltitriéthylènediamine	$Co(en)^3(NO^3)^3$	425,8	180	(en) = $NH^2CH^2CH^2NH^2$
III	Nitrate de cobaltidiéthylènetriamine	$Co(tri)^2(NO^3)^3$	451,0	206	(tri) = $NH^2CH^2CH^2$ — $NHCH_2CH_2NH_2$

Suivant les idées de WERNER leur structure peut être schématisée par les figures classiques ci-après :

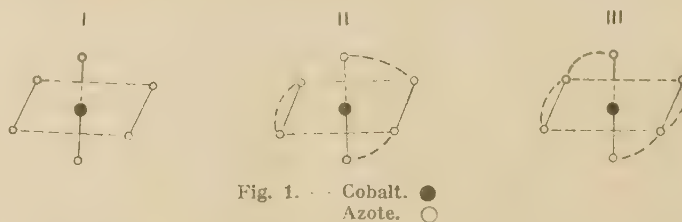


Fig. 1. — Cobalt. ● Azote. ○

Nous avons utilisé les chlorures de ces sels (*) qui furent convertis en nitrates, par NO^3Ag et mis en solution aqueuse M/10. Cette solution est irradiée directement pendant 30 minutes par les neutrons lents produits par le cyclotron du Collège de France.

L'isotope radioactif formé par la réaction nucléaire ${}^{59}_{27}Co(n, \gamma){}^{60}_{27}Co$ a une période de 10,9 minutes ; à cette réaction prépondérante se superpose également la

(*) Ces sels nous furent aimablement procurés par M. P. JOB et Mlle J. BRIGANDO.

suivante : ${}^{59}_{27}Co(n, \alpha){}^{56}_{25}Mn$, donnant naissance à un manganèse de période beaucoup plus longue (2,59 h.).

Dans nos essais nous avons irradié chaque fois un volume de 4 cc de solution de complexe. Deux cc sont évaporés à sec sur nacelle d'aluminium pour mesurer l'activité totale ; le reste est additionné de 2 mg de nitrate de cobalt entraîneur, puis précipité par un excès de solution M/10 de soude caustique, qui dans ces conditions ne précipite pas le cobalt complexé. Après centrifugation, le précipité est lavé à l'eau et à l'alcool à plusieurs reprises, séché à l'étuve (~ 100°C) et l'activité extraite est mesurée au compteur Geiger-Müller.

La moyenne des expériences effectuées sur chaque sel a donné comme pourcentage des atomes de cobalt radioactif extraits, les valeurs suivantes :

Sel I : 86 % (81,5-84,7-85,0-92,9)
Sel II : 75 % (72,2-78,5-78,5-73,5)
Sel III : 10 % (12,2-9,6-12,6-11,8-9,8-4,4-11,3).

D'autre part nous avons effectué l'échange à la température ambiante (~ 20°C) de la manière suivante : une solution M/10 de nitrate de cobalt, irradiée pendant 30 minutes par les neutrons lents, est mise en contact avec un volume égal de solution équimoléculaire de chaque complexe. Après 15 minutes on précipite, comme précédemment, par la soude, on centrifuge, lave à plusieurs reprises et enfin on compare les activités. Dans les trois cas l'échange était nul aux erreurs de l'expérience près.

Ces résultats montrent qu'à mesure que le volume des groupements coordinés augmente, la structure se ramifiant, la probabilité de sortie de l'atome central diminue. Les nombres 0,86, 0,75, 0,10 représentent respectivement ces probabilités.

Avec le sel III cet effet est considérable car la probabilité tombe brusquement à 0,10 et il faut sans doute attribuer ce phénomène à une influence prépondérante de la structure, puisque la différence des masses des groupes coordinés entre les sels II et III (180 et 206) n'est pas assez marquée pour expliquer un tel écart.

Dans l'effet Szilard-Chalmers l'énergie de recul est toujours plus grande que l'énergie de liaison chimique, aussi l'atome peut-il sortir de la molécule. Les valeurs expérimentales obtenues ici indiquent que l'atome est de moins en moins facilement éjecté à mesure que le complexe devient plus lourd et plus compliqué.

Pour expliquer ce fait on peut supposer que sous l'effet du choc, la chaîne coordinée entre en vibration, et absorbe suffisamment d'énergie pour empêcher l'atome de recul de quitter la molécule. Tout se passerait donc, comme si, sous l'influence du projectile de recul la chaîne entrait en vibration en dissipant après une série d'amortissements la majeure partie de l'énergie. On peut se faire une image du phénomène : les chaînes coordinées constitueraient un filet capable de recevoir un objet lourd tombant de haut qui ne pouvant pas passer à travers les mailles rebondirait plusieurs fois sans que le filet cède. Les atomes ainsi arrêtés restent alors enfermés dans la cage formée par les chaînes coordinées et ne sortent plus du complexe.

D'autre part, puisque dans les conditions opératoires l'échange est nul, aucun des atomes éjectés ne peut retourner de nouveau à l'intérieur de la molécule. Ainsi l'activité qui reste liée, et qui est pour les sels I-II-III de 14, 25 et 90 % respectivement, ne serait due qu'à l'effet que nous signalons.

L'éventualité de la recombinaison ultérieure du cobalt éjecté, avec une partie ou le reste de la molécule, pour donner un composé où le cobalt aurait encore un caractère complexe (non précipitable avec la soude par exemple) a été envisagée. La méthode la plus simple pour se prononcer sur une telle possibilité serait évidemment de pouvoir utiliser un solvant du complexe, non miscible à l'eau. Malheureusement, à part l'eau et l'alcool, ces complexes sont insolubles dans les solvants aussi nous avons été obligés d'opérer d'une autre manière. On irradie un mélange de sel III et de nitrate de cobalt, chaque sel ayant la même concentration en cobalt. Un centimètre cube est mesuré au compteur à liquide pour avoir l'activité totale. Un autre cc du mélange est précipité par la soude et l'on mesure les activités du précipité $Co(OH)^3$ et du liquide. Si une synthèse avait lieu, l'activité dans le liquide devrait être plus grande que la moitié (moins l'effet Szilard de 10 %) de l'activité totale.

Dans deux expériences, les valeurs obtenues ne sont pas en faveur d'une synthèse, toutefois la petitesse du phénomène à déceler, et les incertitudes de mesure vu la courte période, ne permettent pas d'attribuer une garantie suffisante à ces essais.

Remarquons pour terminer que cette étude permet de choisir la molécule la plus propice à la concentration du cobalt. Dans cette série c'est la cobaltihexamine qu'il faut retenir. Il est à remarquer que c'est la molécule complexe qui possède la structure la plus lacunaire. Il serait intéressant de poursuivre ces recherches sur des complexes d'autres métaux, afin de voir si cette conclusion se maintient.

D'autre part, il semble bien que l'effet Szilard-Chalmers soit en relation avec la stabilité chimique

des molécules. On sait, et nous l'avons vérifié qualitativement, que dans la série étudiée, la cobaltihexamine est la moins stable des trois molécules (la soude diluée précipite à 50° lentement mais complètement le cobalt). Le rendement en radiocobalt le plus élevé est obtenu avec le sel le moins stable chimiquement.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Steigman. — *Phys. Rev.*, **59**, 498 (1941).

DISCUSSION

Pr Coryell. — Il est regrettable qu'on n'ait pas plus de renseignements sur la valeur de l'énergie de recul due aux γ émis à la suite de la capture d'un neutron par des atomes, tels que ^{57}Co.

Broda (*) a donné les équations de l'énergie de recul de l'atome en fonction de l'énergie des rayons γ et de la fraction de cette énergie disponible comme énergie interne (provoquant la rupture des liaisons). On sait, d'autre part, que l'énergie du noyau composé peut être dissipée par l'émission de plusieurs rayons γ aussi bien que d'un seul, et que l'énergie de recul peut être faible à cause de l'annihilation des moments de recul des différents rayons γ.

Le Dr Süe a exposé un ensemble d'expériences très net sur des séries homologues dans lesquelles le rendement de l'effet Szilard-Chalmers décroît brusquement entre les composés II et III. Cette décroissance est, il me semble, plus prononcée que celle à laquelle on pouvait s'attendre, aussi bien de l'accroissement de la masse des groupes reliés au Co, que du faible accroissement des liaisons individuelles Co-N que l'on peut escompter dans la série. Je crois que la cause principale est l'encombrement croissant de l'atome Co par les groupes coordinés.

M. Kayas. — Je dois signaler que ces recherches ont été effectuées en vue d'étudier la structure des ions complexes de l'intérieur même de l'ion, en observant la quantité d'atomes centraux radioactifs qui peuvent quitter celui-ci au moment de la capture du neutron et de l'émission γ.

Etant données les grandes différences observées dans le taux d'éjection des atomes de cobalt, dans les trois sels étudiés, nous avons tenté d'interpréter ces résultats en calculant la probabilité d'éjection de l'atome de cobalt : assimilons l'ion complexe à une sphère passant par les centres des groupements coordinés et projetons les surfaces interceptées sur celle-ci par chaque groupe coordiné sur le plan tangent. Un calcul simple montre que si l'on ne tient pas compte des dimensions de l'atome central, sa probabilité de sortie est à peu près égale à celle trouvée expérimentalement pour les sels I et II, tandis que pour le sel III elle est plus grande que la valeur expérimentale. Si, par contre, on tient compte des dimensions de l'atome central, ces probabilités sont diminuées dans le cas du sel I et II, tandis que dans le cas du sel III on trouve une probabilité plus grande que 1, ce qui signifie que la totalité de la surface de la sphère est couverte et il ne devrait pas y avoir de sortie. Ceci nous amènerait à supposer que l'atome sorti n'a pas les dimensions habituelles (valeurs de Pauling), mais qu'il est plus ou moins privé de son cortège électronique. Une autre explication plus vraisemblable consisterait à tenir compte des probabilités de rupture des liaisons Co-N.

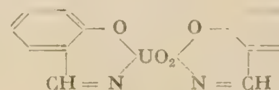
(*) Ce colloque.

Un autre point intéressant à examiner est celui du comportement des groupes coordinés sur l'ion $[Co \begin{smallmatrix} Br \\ (NH_3)_5 \end{smallmatrix}]^{+++}$; par exemple, l'atome de brome s'échange complètement en moins de 15 secondes avec du brome moléculaire, tandis qu'il ne peut être question d'effet Szilard-Chalmers sur cet atome, parce que ce brome est complètement précipitable par NO_3Ag. La grande mobilité de cet atome semble donc en faveur d'un caractère plutôt ionique de la liaison correspondante.

M. Gluckauf. — Je voudrais faire remarquer que la possibilité d'observer l'effet Szilard est en relation avec l'énergie de liaison du neutron qui est probablement plus faible pour le cobalt que pour les autres métaux voisins. En conséquence, l'énergie du recul est aussi moindre et comparable à l'énergie de la liaison moléculaire.

M. Haïssinsky. — On ne voit pas bien pourquoi la probabilité de rupture de la molécule complexe diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne coordinée. On pourrait peut-être penser que lorsqu'on allonge la chaîne, on augmente la probabilité de sa cassure en deux ou plusieurs tronçons, lesquels réagiraient ensuite avec d'autres molécules inactives pour former de nouveaux complexes (comme dans les expériences de Glueckauf et Fay). La rétention apparente serait ainsi augmentée.

M. Melander. — It may be of interest to mention that Szilard-Chalmers reaction on uranium by means of uranylsalicylaldehyde-o-phenylenediimine gives a yield of about 80 % (*).



The central atom of this compound is enclosed in a large and coherent organic molecule. The high yield may be due to the probable coplanarity of the molecule, which enables the uranium atom to escape, or to a higher energy of recoil than in the case of cobalt.

M. P. Süe. — Je voudrais faire remarquer à la suite de l'intervention de G. Kayas, les possibilités d'étude des structures offertes par l'effet Szilard-Chalmers.

Jusqu'à maintenant, les recherches sur la structure ont été effectuées par échange, c'est-à-dire, en faisant intervenir un ion extérieur au complexe. En connaissant l'éjection d'un atome (réaction $n\gamma$) situé à l'intérieur de la molécule, on peut espérer obtenir des renseignements sur la structure et, par suite, chiffrer les stabilités des complexes qu'il n'est pas possible de connaître aisément par les méthodes chimiques courantes.

Dans nos conditions expérimentales, l'échange étant nul, il n'est pas possible d'avoir un renseignement sur la structure ; par contre, l'éjection du radiocobalt montre que les stabilités des trois sels envisagés se classent dans l'ordre I, II, III.

(*) L. Melander. — *Acta Chem. Scand.*, **1** (1947) 169, p. 170.

Le Gérant : M. Chatelet.

Imprimé par R. Bussière à Saint-Amand (Cher), France — 2-12-1948.

Dépôt légal : 4e trimestre 1948.

Imprimerie R. Bussière, Saint-Amand-Montrond (Cher).